

# **Spritzgießen elektrisch leitfähiger Thermoplaste – Prozesstechnik und Modellbildung**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau und  
Verfahrenstechnik der Universität Duisburg-Essen  
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften  
Dr.-Ing.

genehmigte Dissertation

von

Jens Dörner  
aus  
Düsseldorf

Gutachter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Johannes Wortberg  
Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Gerd Witt  
Tag der mündlichen Prüfung: 29.11.2012



## **Vorwort**

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Konstruktion und Kunststoffmaschinen an der Universität Duisburg-Essen in der Zeit von 2008 bis 2012. Die Inhalte dieser Arbeit entstanden bei der Bearbeitung eines öffentlich geförderten Forschungsprojektes. Mein Dank geht daher an das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die finanzielle Unterstützung des Projektes CarboPlate.

Ganz besonders möchte ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Johannes Wortberg für die hervorragende Betreuung meiner Arbeit danken. Sein unerschöpfliches Interesse an wissenschaftlichen Fortschritten war die Grundlage zahlreicher fachlicher Diskussionen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Außerdem möchte ich Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Gerd Witt für die Übernahme des Koreferats danken.

Meiner Frau Marina möchte ich ganz besonders für die vielseitige Unterstützung danken. Ihre verständnisvolle Art und ihr Einfühlungsvermögen gaben mir während der gesamten Zeit großen Rückhalt. Darüber hinaus bedanke ich mich bei meiner Familie und meinen Schwiegereltern für Ihre Unterstützung.

Meinen Kollegen am Lehrstuhl möchte ich ebenfalls meinen Dank aussprechen. Das angenehme Arbeitsklima und die fachlichen Diskussionen halfen mir regelmäßig meinem Ziel näher zu kommen. Besonders hervorheben möchte ich an dieser Stelle meinen langjährigen Bürokollegen Herrn Dipl.-Ing. Marco Lenzen, der immer gespannt und interessiert meine Skizzen am Whiteboard verfolgte und immer die richtigen Fragen stellte. Unserem OBERINGENIEUR Herrn Dr.-Ing. Kenny Saul danke ich für die intensive Korrekturunterstützung, die sicher sehr viel Zeit und Kraft gekostet hat.

Für die hervorragende Unterstützung und Zusammenarbeit danke ich weiterhin unserem Projektpartner Zentrum für BrennstoffzellenTechnik ZBT GmbH (Herr Dipl. Chem. Thorsten Derieth, Herr Dipl.-Ing. (FH) Daniel Günther sowie Herrn Dipl.-Ing. Marco Grundler) sowie allen studentischen Hilfskräften, die während meiner Tätigkeit an der Universität bei mir beschäftigt waren. Für die Leihgabe einer Spritzgießmaschine, an der ich viele meiner experimentellen Untersuchungen durchgeführt habe, danke ich der Fa. Krauss Maffei Technologies GmbH. Herrn Dr.-Ing. Joachim Sunder von der Göttfert Werkstoff-Prüfmaschinen GmbH danke ich für die Unterstützung bei der rheologischen Charakterisierung der untersuchten Materialien und für die vielen Hintergrundinformationen aus seinem Erfahrungswissen.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung .....</b>	<b>IV</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>IV</b>
<b>1. Einleitung.....</b>	<b>1</b>
1.1. Forschungshintergrund.....	1
1.2. Zielsetzung .....	1
<b>2. Stand der Forschung und Technik.....</b>	<b>4</b>
2.1. PEM-Brennstoffzelle.....	4
2.2. Hochgefüllte Thermoplast-Compounds .....	6
2.3. Materialverhalten hochgefüllter Thermoplast-Compounds.....	7
2.3.1. Rheologie.....	7
2.3.2. Spezifisches Volumen .....	10
2.3.3. Spezifische Wärmekapazität .....	11
2.3.4. Wärmeleitfähigkeit.....	12
2.3.5. Perkolation.....	13
2.3.6. Elektrische Leitfähigkeit .....	15
2.4. Einsetzbare Matrixthermoplaste.....	18
2.4.1. Niedrigtemperatur-Thermoplaste (NT) .....	18
2.4.2. Hochtemperatur-Thermoplaste (HT).....	20
2.5. Elektrisch leitfähige Füllstoffe .....	21
2.5.1. Kohlenstoffe .....	21
2.5.2. Metalle.....	23
2.6. Verfahrensvarianten im Spritzgießen .....	24
2.6.1. Standard-Spritzgießen (IM).....	25
2.6.2. Spritzprägen (ICM) .....	27
2.6.3. Spritzgießcompounder (IMC) .....	28
2.6.4. Mehrkomponentenspritzgießen .....	30
2.7. Alternative Herstellungsverfahren.....	31
2.7.1. Pulver-Pressen .....	32

2.7.2.	Strangablegeverfahren (ECM).....	32
2.7.3.	Gepresste Lamine .....	33
2.8.	Temperiertechnologien für Spritzgießwerkzeuge .....	34
2.8.1.	Kontinuierliche Werkzeugtemperierung .....	34
2.8.2.	Dynamische Werkzeugtemperierung .....	35
<b>3.</b>	<b>Versuchsbedingungen.....</b>	<b>38</b>
3.1.	Verwendete Compounds .....	38
3.2.	Verarbeitungsmaschinen .....	39
3.3.	Prüfkörper und Werkzeuge.....	40
3.4.	Widerstandsmessung .....	42
<b>4.</b>	<b>Spritzgießen hochgefüllter Thermoplaste.....</b>	<b>44</b>
4.1.	Konditionierungsprozess .....	44
4.2.	Plastifizierprozess.....	49
4.2.1.	Variation der Schneckengeometrie und der Plastifizierparameter .....	49
4.2.2.	Einfluss der Verweilzeit .....	53
4.3.	Formteilbildungsprozess.....	57
4.3.1.	Einfluss der Schneckenvorlaufgeschwindigkeit.....	59
4.3.2.	Zylindertemperatur .....	63
4.3.3.	Werkzeug- bzw. Temperiermitteltemperatur .....	65
4.3.4.	Nachdruck .....	68
4.3.5.	Kühlzeiteinfluss.....	69
4.3.6.	Strömungskanäle und Kavität.....	70
4.4.	Nachbearbeitungsprozess .....	72
4.5.	Zwischenfazit Prozesstechnik .....	74
<b>5.</b>	<b>Spritzgießsimulation hochgefüllter Thermoplaste.....</b>	<b>77</b>
5.1.	Strategien der Materialmodellbildung.....	77
5.2.	Aufbereitung der Daten .....	81
5.2.1.	Ermittlung der Materialdaten .....	81
5.2.2.	Ermittlung der Prozessdaten.....	89

5.3.	Festlegung der Simulationsvariablen .....	91
5.3.1.	Viskosität.....	91
5.3.2.	Wärmeübergangskoeffizient.....	95
5.4.	Definition der Vergleichsgröße .....	97
5.4.1.	Werkzeuginnendruckverlauf .....	97
5.4.2.	Auswertungsschema .....	98
5.5.	Effekte der Simulationsvariablen .....	99
5.5.1.	Füllphase .....	99
5.5.2.	Nachdruckphase .....	100
5.6.	Ergebnisse .....	101
5.7.	Zwischenfazit Modellbildung.....	105
<b>6.</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>107</b>
<b>7.</b>	<b>Summary.....</b>	<b>109</b>
<b>8.</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>111</b>
8.1.	Prozesseinstellungen .....	111
8.2.	Parameter des Materialmodells .....	113
	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>115</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>124</b>
	<b>Tabellenverzeichnis.....</b>	<b>126</b>
	<b>Formelzeichen und Abkürzungen.....</b>	<b>127</b>

## **Kurzfassung**

Hochgefüllte und elektrisch leitfähige Kunststoffe ermöglichen technische Anwendungen wie den Einsatz von Bipolarplatten in Brennstoffzellen. Für die kostengünstige Herstellung solcher Komponenten ist die Auswahl eines passenden Fertigungsverfahrens von großer Bedeutung. Das Spritzgießverfahren zeichnet sich als sehr effizientes Fertigungsverfahren der Kunststofftechnik aus, weshalb in dieser Arbeit hochgefüllte Thermoplast-Compounds auf Basis eines Polypropylens im Spritzgießprozess zu elektrisch leitfähigen Formteilen verarbeitet wurden. Anhand experimenteller Untersuchungen wurde das Optimierungspotential der elektrischen Eigenschaften durch Variation der Spritzgießprozessparameter erarbeitet.

Bei allen Parametervariationen, die sich auf die thermische Belastung des Compounds auswirkten, konnten deutliche Veränderungen in den Bauteileigenschaften festgestellt werden. Im vorliegenden Fall waren hohe thermische Belastungen förderlich für die Ausbildung einer hohen elektrischen Leitfähigkeit. Neben der Darstellung des Einflusses aller Spritzgießprozessparameter wurde ein kalibrierbares Prozess- und Materialmodell für eine verbesserte Spritzgießsimulation aufgebaut.

Durch Messungen an definierten Betriebspunkten realer Spritzgießprozesse konnte unter Variation von zwei Parametern (Werkzeugtemperatur und Einspritzgeschwindigkeit) ein Versuchsfenster aufgebaut werden. Die Kalibrierung wurde durch zwei freie Parameter im Material- bzw. Prozessmodell vorgenommen, sodass jeweils eine effektive Viskosität und ein effektiver Wärmeübergangskoeffizient bestimmt werden konnten. Durch die Veränderung dieser Parameter war es möglich, prozessabhängige Eigenschaften des Spritzgießprozesses und die deutlichen Eigenschaftsveränderungen des Compounds gegenüber einem ungefüllten Kunststoff zu berücksichtigen. Innerhalb der Kalibrierungsgrenzen konnte außerdem die Prognosefähigkeit des Modells nachgewiesen werden, indem für eine nicht kalibrierte Werkzeugtemperatur ein übereinstimmender Werkzeuginnendruckverlauf berechnet werden konnte.

## **Abstract**

Highly filled and electrically conductive plastics are interesting for the use in fuel cell systems, especially for the application bipolar plate. For realising cost-effective components, it is important to choose the correct manufacturing procedure. With injection moulding it is possible to produce in an efficient way. With highly filled compounds basing on a polypropylene it was possible to mould electrically conductive moulded parts. Experimental investigations focussed the potential of optimisation regarding the electrical properties with varying process parameters.

The largest influence was identified in all cases of varying the thermal-stress situation of the compound. In this case, high thermal stress was useful for building a conductive network for the

moulded part. Beside the presentation of impacts of all injection moulding process parameters, a calibratable process- and material model for injection moulding simulation was developed.

With measuring process data at defined real injection moulding processes it was possible to create an experimental processing window with two factors (mould temperature and injection speed). The calibration was carried out with two variable parameters for calculating the effective values for the viscosity and the heat transfer coefficient. By changing these parameters it was possible to include process dependent properties and furthermore the differing properties of the highly filled plastics in comparison to standard plastics. In addition it was possible to present the prognosis quality of the model by calculating the cavity pressure curve of the non-calibrated mould temperature 120 °C in a correct way.



# **1. Einleitung**

## **1.1. Forschungshintergrund**

Seit vielen Jahren wird die Spritzgießtechnologie basierend auf einem Standardprozess weiter optimiert. Verbesserungen wurden durch unterschiedliche Vorgehensweisen und Technologien erzielt. Energieeffiziente Antriebe, die Entwicklung von Sonderverfahren und der Einsatz von modifizierten Kunststoffen sind Beispiele dafür. Durch Additivierung und Compoundierung werden stetig neue, eigenschaftsoptimierte Kunststoffe entwickelt. Den stärksten Bekanntheitsgrad unter gefüllten Kunststoffen haben Glasfaser verstärkte Kunststoffe (GFK). In der Regel steht hinter jeder besonderen Rezeptur eine technische Anwendung, die ein bestimmtes Eigenschaftsprofil fordert. Konventionelle, ungefüllte Kunststoffe erfüllen diese speziellen Anforderungen nicht.

In dieser Arbeit stehen thermoplastische Kunststoffe im Vordergrund, die durch die Zugabe von elektrisch leitfähigen Füllstoffen optimierte Eigenschaften erhalten. Bipolarplatten (BPP) erfordern für die Materialauswahl eine gute elektrische Leitfähigkeit, weshalb die eingesetzten thermoplastischen Kunststoffe ebenfalls elektrisch leitfähig sein müssen. BPP sind Serienartikel für Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellensysteme (PEM-BZ) und sollen vorzugsweise kostengünstig mit dem Urformverfahren Spritzgießen hergestellt werden. Bisher wurden BPP durch Heißpressen oder mechanische Bearbeitung hergestellt, wodurch der Stückpreis für einen Serienartikel unangemessen hoch ist. Die Veränderung der Eigenschaften typischer Thermoplaste durch die Füllung mit leitfähigen Füllstoffen erzeugt neue Herausforderungen in der Prozessbeherrschung, der Maschinen- und Verfahrenstechnik sowie dem Rheologieverständnis. Das Thema findet internationales Interesse, da BPP zurzeit einen kostenintensiven Bestandteil einer Brennstoffzelle darstellen. Gelingt es, BPP serienmäßig mit den geforderten Eigenschaften im Spritzgießverfahren zu produzieren, könnte die PEM-BZ gerade für den Markt Elektromobilität interessant werden. Zu hohe Kosten und eine zu geringe Leistungsdichte verhindern seit einigen Jahren den vollständigen Durchbruch und die nötige Popularität der Brennstoffzelle [CS+06].

## **1.2. Zielsetzung**

Ziel dieser Arbeit ist die Verbesserung des Spritzgießens von hochgefüllten Thermoplast-Compounds, bei gleichzeitiger Optimierung der elektrischen Leitfähigkeit. Eine systematische Vorgehensweise ermöglicht eine Aufgliederung des gesamten Produktionsprozesses „Spritzgießen“ in einzelne Teilprozesse. Ausgehend von einem fertigen Granulat werden Untersuchungen für den Konditionierungs-, Plastifizier-, Einspritz-, Nachdruck-, Abkühl- und Nachbearbeitungsprozess vorgestellt. Die Ergebnisse aus den Untersuchungen der einzelnen Prozessphasen sollen schlussendlich dazu führen, bestmögliche Prozessparameter zu identifizieren, die ohne Änderung der Materialzusammensetzung die Leitfähigkeit der Formteile optimiert. Insbesondere werden die

Prozessschritte hervorgehoben, die sich gegenüber der Verarbeitung konventioneller Thermoplaste unterscheiden. Ein weiteres Ziel ist die Verarbeitung hochgefüllter Thermoplaste auf Standardspritzgießmaschinen, ohne zusätzliche Speicheraggregate für hohe Einspritzdrücke sowie Hochtemperaturzylinder zu nutzen. Aus Kosten- und Effizienzgründen sind Standardverfahren und –maschinen gegenüber Sonderverfahren zu bevorzugen. Nur mit der Produktion von BPP auf Standardmaschinen ist eine Marktetablierung möglich.

Die Arbeit bietet neben den Untersuchungsergebnissen der Prozessphasen Daten zu verschiedenen Matrixthermoplasten, die für hochgefüllte Compounds und dem Einsatz in einer Brennstoffzelle in Frage kommen. Unterschiedliche auf Kohlenstoff basierende Füllstoffe werden ebenfalls dargestellt. Der Abschnitt, in dem der Konditionierungsprozess erläutert wird, umfasst Versuchsergebnisse zum Thema Lagerung, Trocknung, Granulierung und Vorwärmung eines hochgefüllten Compounds und deckt für den Anwender alle Maßnahmen der Vorbereitung eines erfolgreichen Spritzgießprozesses ab. Das Folgekapitel beschäftigt sich mit der Plastifizierung der Compounds, worin Ergebnisse präsentiert werden, die den Einfluss der eingesetzten Schneckengeometrie verdeutlichen. Während der Durchführung der experimentellen Untersuchungen wurden verschiedene Spritzgießschnecken eingesetzt und deren Einfluss auf die Ausbildung der elektrischen Leitfähigkeit der Formteile analysiert. Die Plastifizierparameter Staudruck, Schneckenantriebsdrehzahl und Zylindertemperierung wurden in Parameterstudien untersucht. Der anschließende Einspritzprozess wird stark vom Plastifizierungsprozess beeinflusst. Die mit Schmelze durchströmten Komponenten, wie die Einspritzdüse, wurden ebenfalls hinsichtlich ihres Einflusses auf die Formteileigenschaften untersucht. Der Nachdruckprozess nimmt trotz der hohen Wärmeleitfähigkeit und der damit einhergehenden zügigen Erstarrung der Schmelze eine wichtige Rolle ein. Unterschiedliche Nachdruckhöhen in Kombination mit verschiedenen Werkzeug- bzw. Schmelzetemperaturen sind ebenso Bestandteil der experimentellen Untersuchungen. Eine weitere komplexe Komponente tritt während des Formteilbildungsprozesses in den Vordergrund. Das Spritzgießwerkzeug muss angussoptimiert und thermisch optimal ausgelegt sein, damit qualitativ hochwertige Produkte erzeugt werden können. Der Nutzen variothermer Temperiertechnologie wird bei der Übertragung auf Standardmaschinen deutlich.

Parallel zu den bisher beschriebenen experimentellen Zielen liegt ein Schwerpunkt auf der Spritzgießsimulation und der Materialmodellbildung. Anhand realer Spritzgießversuche werden Daten ermittelt, die Einflüsse des Spritzgießprozesses in die Materialmodellbildung integrieren. Die Simulationen haben das Ziel, das Formfüllverhalten hochgefüllter Compounds zu beschreiben. Zu Beginn der Modellbildung ist kein Ansatz bekannt, der einerseits auf die besonderen Eigenschaften der leitfähigen Compounds und andererseits auf Prozesseinflüsse eingehen kann. Eine hohe Abbildungsgenauigkeit des erforderlichen Einspritzdruckes und des resultierenden Werkzeuginnendruckes in der Simulation ist nicht gelöst und Bestandteil der Materialmodellbildung. Der Ablauf der Messwerterfassung von Scherviskosität ( $\eta$ ), pVT-Verhalten, Wärmeleitfähigkeit ( $\lambda$ )

und spezifischer Wärmekapazität ( $c_p$ ) stellt die Grundlage eines Materialmodells dar. Die Ableitung in mathematische Modelle sowie Prozessabhängigkeiten in Stoffdaten bieten Fehlerpotentiale, die detailliert betrachtet werden müssen. Ziel des Simulations-Schwerpunktes ist ein prozesskalibriertes Materialmodell für hochgefüllte und elektrisch leitfähige Thermoplast-Compounds.

## 2. Stand der Forschung und Technik

### 2.1. PEM-Brennstoffzelle

Zum besseren Verständnis und zur Einführung einiger Begriffe außerhalb der Kunststofftechnik, werden der Aufbau einer Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (PEM-BZ) und die Einzelbestandteile dieser erläutert. Viele Ausführungen in dieser Arbeit beziehen sich auf den Anwendungsfall innerhalb der PEM-BZ und auf die Wiederholkomponente Bipolarplatte (BPP).

Brennstoffzellen wandeln die chemische Energie eines kontinuierlich zugeführten Brennstoffes (z. B. Wasserstoff) und eines Oxidationsmittels (Sauerstoff oder Luft) direkt in elektrische Energie und Wärmeenergie um, weshalb sie auch als Energiewandler bezeichnet werden. Es werden üblicherweise fünf Brennstoffzellentypen voneinander unterschieden. Die vorliegende Arbeit fokussiert sich allerdings ausschließlich auf die PEM-BZ im Niedrigtemperaturbereich. Die kleinste Einheit einer BZ des Zentrums für BrennstoffzellenTechnik (ZBT) GmbH besteht aus einer festen Anzahl an Wiederholelementen, nämlich zwei Bipolarhalbplatten (BPHP), zwei Dichtungen, zwei Gasdiffusionsschichten (Gas-Diffusion-Layer, GDL), vier O-Ringen und einer Membran-Elektroden-Einheit, wie aus Abbildung 1 hervorgeht.

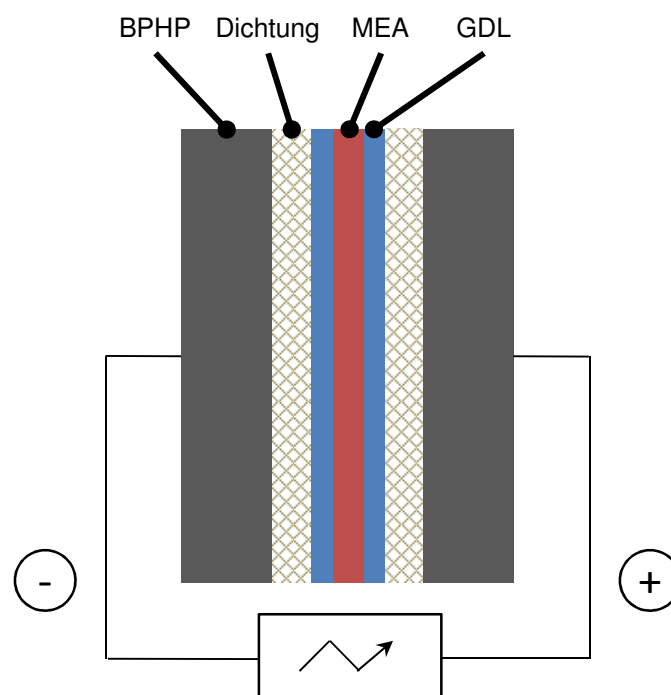


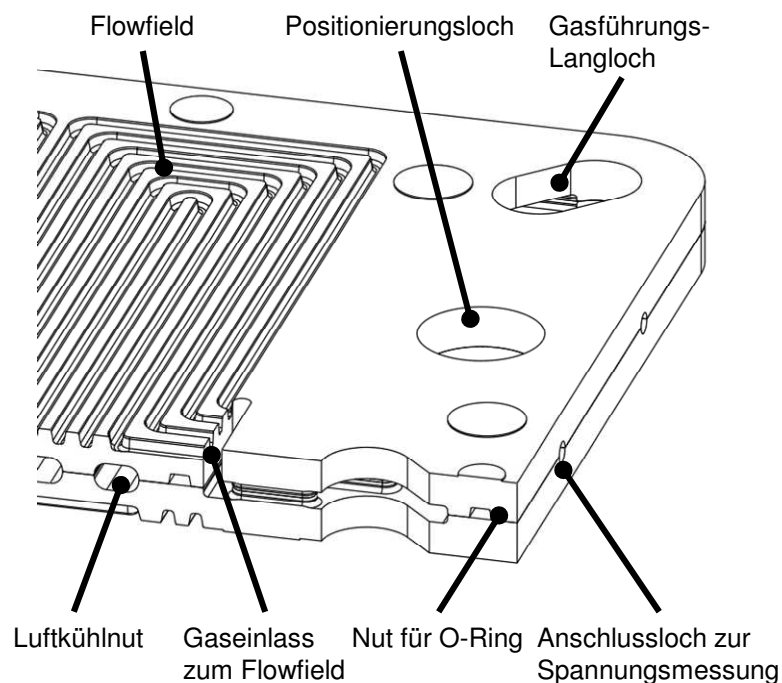
Abbildung 1: Schematischer Aufbau einer PEM-BZ

Die Stromerzeugung mittels PEM-BZ beruht auf einer kontrollierten chemischen Reaktion zweier Gase, nämlich Wasserstoff (Brennstoff) und Sauerstoff bzw. Umgebungsluft. Diese werden an den beiden gasdurchlässigen Elektroden der BZ zugeführt, und zwar Wasserstoff an der Anode und Sauerstoff an der Kathode. Beide Gase werden räumlich durch eine protonenleitende und zugleich

gasundurchlässige Polymer-Membran voneinander getrennt. Zwischen der Membran und den Elektroden ist ein Katalysator angebracht, typischerweise Platin, welcher die bei niedriger Betriebstemperatur von ca. 80 °C stattfindende chemische Reaktion beschleunigt ohne sich dabei selbst zu verbrauchen. Membran und Elektroden bilden zusammen die Membran-Elektroden-Einheit (Membrane Electrode Assembly, MEA). Sie wird auf beiden Seiten von einer elektrisch leitenden, feinporigen GDL umgeben. Die GDL soll die Reaktionsgase gleichmäßig über die reaktive Membranoberfläche verteilen. Die Versorgung einer BZ mit den Reaktionsgasen stellen zwei elektrisch leitfähige und mit Gasverteilerstrukturen (sog. Flowfields) versehene BPHP sicher, welche die beiden GDLs von außen umfassen. Die BPHP verfügen in Form von Nuten über Gasverteilerstrukturen auf der einen und Kühlstrukturen auf der anderen Seite. BPP haben typischerweise vier Hauptfunktionen:

1. Die Vorverteilung von Wasserstoff und Sauerstoff in der Zelle,
2. die Abführung des entstandenen Wassers aus der Zelle,
3. das Trennen der einzelnen Zellen voneinander im BZ-Stack und
4. das Abführen des Stroms aus der Zelle [MC03].

Weiterhin ist eine hohe Wärmeleitfähigkeit zur effektiven Wärmeabfuhr erforderlich. Da eine Zelle lediglich eine Spannung zwischen 0,1 – 1,0 V liefert, werden mehrere Brennstoffzellen zu einem BZ-Stack (BZ-Stapel) in Reihe geschaltet, um höhere Spannungen zu erzielen.



*Abbildung 2: Aufgeschnittene Ansicht einer zweiteiligen BPP des ZBT*

In Abbildung 2 ist eine aus zwei identischen BPHP zusammengefügte BPP zu erkennen. Im montierten Zustand verfügt die BPP beidseitig über Flowfields (außen); zwischen den beiden BPHP

ergeben sich parallel verlaufende Luftkühlkanäle. Durch diese wird das Kühlmedium, in diesem Fall Luft, befördert. Der Vorteil des zweiteiligen BPP-Konzeptes gegenüber einteiligen Konzepten liegt in der Möglichkeit der Integration eben dieser Kühlung. Die Abbildung zeigt weiterhin, wie die Gasführung konzeptioniert ist. Über die Gasführungsanglöcher werden die Prozessgase (Wasserstoff bzw. Sauerstoff) in den Raum zwischen den beiden BPHP geleitet. Diese Zwischenräume sind mit O-Ringen gegen einen Gasaustritt abgedichtet. Über Einlassschlitze gelangt das jeweilige Gas dann in das Flowfield. Die Strukturen beider Seiten der BPHP sind punktsymmetrisch, wodurch es zwei Möglichkeiten gibt, die BPHP zu fügen [Kr08]. Mittels der Positionierungsbohrungen werden die BPP im Stack zueinander ausgerichtet. Weiterhin ergeben sich an den Stirnseiten im montierten Zustand zwei Anschlusslöcher, die zur Überwachung der Einzelzellspannung genutzt werden [Kr08]. Die wichtigsten Anforderungen an BPP sind eine hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit, eine gute chemische Resistenz, mechanische Stabilität und Gasdichtheit. Neben diesen gibt es eine Reihe weiterer Anforderungen, die an dieser Stelle nicht näher ausgeführt werden. Ausführliche Informationen hierzu bieten folgenden Quellen [Co04, MC03, Ka08, Kr08, Ru03, Wü05].

## **2.2. Hochgefüllte Thermoplast-Compounds**

Hochgefüllte Thermoplast-Compounds sind ein vielseitig genutzter Begriff in der Kunststofftechnik. Sie beschreiben eine Kombination aus Thermoplasten und Füllstoffen wie z. B. Fasern oder sphärische Partikel, die im Extrusionsprozess dispergiert werden. Ob ein Thermoplast gefüllt, hochgefüllt oder ultrahochgefüllt bezeichnet wird, ist in der einschlägigen Literatur nicht eindeutig definiert. *Bosse* nutzt diese Begriffe, gibt jedoch keine Massen- oder Volumenanteile zur Kategorisierung an [Bo05]. *Drummer* bezeichnet Compounds mit einem Füllstoffanteil von mehr als 40 % Gew. hochgefüllt oder hochverstärkt [DH+12].

Der volumetrische Anteil des Füllstoffes kann über die Dichte des Füllstoffes und des Matrixthermoplasten sowie deren Gewichtsanteile am Compound bestimmt werden. Zu berücksichtigen ist die mögliche Diskrepanz zwischen wahrer Dichte und der theoretischen Dichte, da z. B. Graphite offene und geschlossene Poren aufweisen [Sc03]. Je nach Messverfahren können unterschiedliche Dichten ermittelt werden. Geschlossene Luftporen verfälschen in der Regel die Messergebnisse.

Thermoplaste werden aus verschiedenen Motivationen mit Füllstoffen gefüllt. Wie in der Einleitung beschrieben, wird die Anforderung an den Kunststoff durch das jeweilige Produkt und dessen Anforderungen festgelegt. Nachfolgend werden einige Beispiele für hochgefüllte Thermoplast-Compounds aufgeführt.

Eisengefüllte Thermoplaste können für Kontergewichte in Waschmaschinen genutzt werden. Somit lassen sich schwere Massen im Spritzgießprozess herstellen. Die Substitution des bisher genutzten Betonblocks mit einem eisengefüllten Formteil bietet sogar den Vorteil, die Vibrationen im

Schleudergang zu dämpfen und auch die mechanischen Eigenschaften zu verbessern [SB+05]. Ein mit Bariumsulfat hochgefülltes Formteil ermöglicht eine verbesserte Geräuschdämmung im Automobil zwischen Fahrgastzelle und Motorraum und stellt damit eine weitere gelungene Kombination aus Kunststoff und Füllstoff dar. Eine andere Motivation hat der Einsatz fasergefüllter Thermoplaste. Fasern werden in der Regel eingesetzt, um eine gezielte Steigerung der Steifigkeit zu erhalten. Holz-, Glas- oder Carbonfasern sind übliche Beispiele für die Füllung von Thermoplasten [Kl07], [Eh06]. Transportboxen oder Türinnenverkleidungen im Automobil aus gefüllten Thermoplasten sind ein Beispiel für den Füllstoff Holzfaser. Faserverstärkte Frontends im Automobil greifen auf Glasfasern zurück [SB+05]. Thermoplaste für Anwendungen in Elektronik, Auto- und Baugewerbe haben andere Anforderungen. Mit Kupfer als Füllstoff können Verbesserungen bei elektrischen und thermischen Eigenschaften gegenüber konventionellen Thermoplasten erzielt werden.

Je nach Füllstoffgeometrie verändert sich allerdings das Perkulationsverhalten<sup>1</sup> (siehe Kapitel 2.3.5.). Kupferblättchen sorgen mit steigendem Füllstoffgehalt für einen stärkeren Anstieg der Wärmeleitfähigkeit gegenüber kugelförmigen Füllstoffen [MB+07]. Das Perkulationsverhalten hat auch für BPP aus einem hochgefüllten Thermoplast-Compound eine große Bedeutung. Für die Anwendung BPP werden ternäre<sup>2</sup> Compounds eingesetzt, um die Perkulationsschwelle zu beeinflussen. Durch die Kombination von Graphiten und Hochleitfähigkeitsrußen können weitere Leitungspfade zwischen den Füllstoffpartikeln geknüpft werden, die diese Schwelle senken. Hauptfüllstoff für BPP sind Graphitpulver [Kr08], [SK99]. Neben den genannten Beispielen ist auch ein Schwerpunkt in der Verarbeitung hart- und weichmagnetischer Füllstoffe zu beobachten [FM+11]. Der thermoplastische Kunststoff und der magnetische Füllstoff ergänzen sich gegenseitig zu einem mechanisch stabilen, flexiblen und magnetischen Formteil [Bo05].

Weiterhin beschäftigen sich Forschungseinrichtungen mit der Orientierung hartmagnetischer Füllstoffe. In der Antriebs- und Sensortechnik kommen Dauermagnete zum Einsatz [EE+08], [Eh02]. Weitere Bemühungen bestehen in der Verbesserung der thermischen Leitfähigkeit durch den Einsatz von Aluminiumoxid. Die modifizierten Thermoplaste ermöglichen somit eine günstigere Wärmeabfuhr [FD+11].

## **2.3. Materialverhalten hochgefüllter Thermoplast-Compounds**

### **2.3.1. Rheologie**

Die Rheologie beschreibt die Fließfähigkeit und das Fließverhalten eines Kunststoffes. Die wesentliche Größe innerhalb der Rheologie ist die Viskosität, die beim Spritzgießen die maximale Fließweglänge bei gegebenem Strömungsquerschnitt definiert. Zugleich ergeben sich erforderliche

---

<sup>1</sup> Perkulation: Drastischer, nicht linearer Anstieg der Leitfähigkeit bei Steigerung des Füllstoffanteils

<sup>2</sup> Ternär: Aus drei Grundeinheiten bestehend.

Fülldrücke und Druckverluste beim Durchströmen einer Kavität. Zusammengefasst bestimmt die Viskosität die Formfüllung beim Spritzgießen.

Die Viskosität hängt neben anderen Faktoren von der vorherrschenden Temperatur, der Schergeschwindigkeit, dem Druck und der Füllstoffkonzentration ab. Die Viskosität kann für verschiedene mechanische Belastungsformen der Kunststoffschmelze formuliert werden. Unterschieden wird zwischen Dehn- und Scherbelastungen. Zunächst wird auf die Besonderheiten der Scherviskosität eingegangen, die eine gängige Größe für Extrusions- und Spritzgießprozesse darstellt. Im Bereich kleiner Schergeschwindigkeiten ist die Viskosität je nach Kunststoff nahezu unabhängig von einer Änderung der Schergeschwindigkeit. Dieser Bereich wird auch als Nullviskosität bezeichnet. Bei hochgefüllten Compounds bildet sich i.d.R. kein Nullviskositätsbereich aus. Mit fortlaufender Steigerung der Schergeschwindigkeit ändert sich dieses Verhalten und die Abhängigkeit gegenüber der Schergeschwindigkeit nimmt deutlich zu. In diesem strukturviskosen Bereich, sinkt die Viskosität bei Steigerung der Schergeschwindigkeit. Abhängig vom betrachteten Verarbeitungsprozess sind Viskositätsdaten bei unterschiedlichen Schergeschwindigkeiten interessant. Für Spritzgießprozesse sind i.d.R. höhere Schergeschwindigkeiten von Interesse als bei Extrusionsprozessen. Die grundlegenden Beziehungen zwischen der Schergeschwindigkeit und der Wandschubspannung basieren auf einer wandhaftenden Schmelze bei laminaren Schleppströmungen [Mi10]. Je nach Belastungs- und Strömungssituation stehen die Dehnviskosität oder gar beide Viskositätsanteile im Vordergrund. Auf dehnrheologische Phänomene und der Unterschied zwischen Scher- und Dehnviskosität wird in Kapitel 5.3.1 ausführlich behandelt.

Rheologische Messdaten werden üblicherweise an Hochdruckkapillarrheometern (HKR) oder Rotationsrheometern ermittelt. Abhängig vom eingesetzten Verfahren gibt es verschiedene Korrekturmethode, die z. B. den Einlaufdruckverlust in eine Kapillare korrigiert. Anhand der Korrekturverfahren können die Messdaten auf reine Materialkennwerte reduziert werden.

Im Fokus dieser Arbeit stehen jedoch Kunststoff-Feststoff-Gemische, wodurch die Charakterisierung rheologischer Stoffdaten der Suspensionen bzw. der Compounds fehlerbehaftet oder zumindest erschwert sein kann. Das Vorliegen von wandhaftenden Eigenschaften ist je nach eingesetztem Füllstofftyp und Füllstoffkonzentration in Frage zu stellen. Darüber hinaus entsteht Scherung bei Feststoff-Füllstoffen nicht nur durch eine äußere Wandung (z. B. ein Strömungskanal) sondern auch durch die Relativbewegungen zwischen Füllstoffen und der Matrix. Einlaufdruckverluste, die anhand von Bagley-Geraden abgelesen werden können, sind bei der Messung hochgefüllter Compounds auf einem höheren Niveau als es bei ungefüllten Kunststoffen der Fall ist.



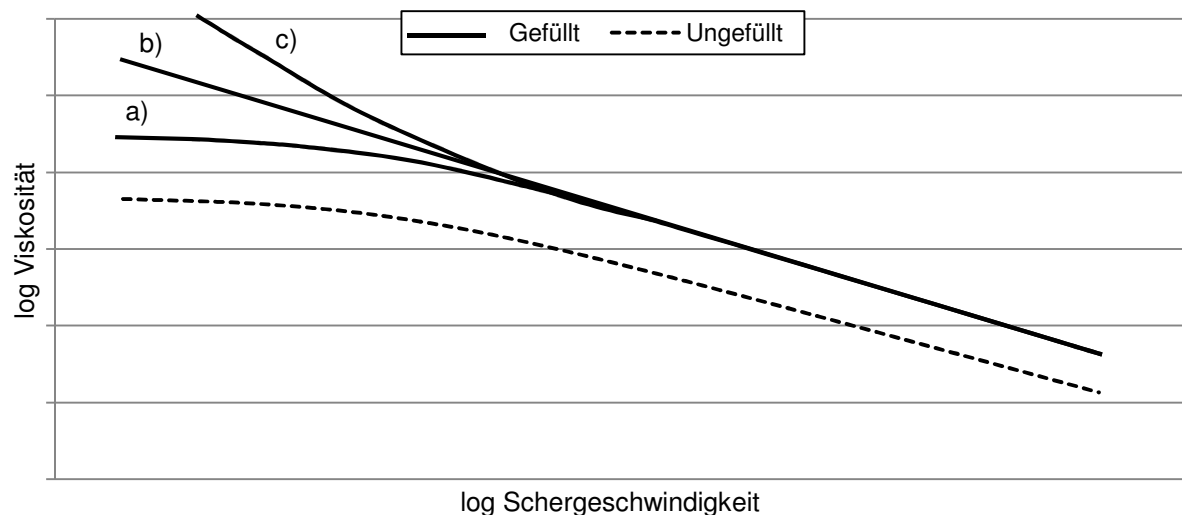


Abbildung 3: Einfluss auf die Viskositätsfunktion durch Füllung mit Feststoff-Füllstoffen

Durch den Einsatz verschiedener Feststoff-Füllstoffe wird das Fließverhalten stark verändert und erfordert neue und komplexere Ansätze zur mathematischen Beschreibung. In Abhängigkeit der Menge, Form, des Aspektverhältnisses<sup>3</sup> und einigen weiteren Faktoren, verschiebt sich die Viskosität zu höheren Werten. Vielfach wird in der Literatur eine Erhöhung der Viskosität aufgrund der Feststoff-Füllstoffe und der dadurch behinderten Beweglichkeit der Moleküle beschrieben. Die einschlägige Literatur bezeichnet die Erhöhung der Viskosität als den Viskositätsverschiebungsfaktor [Xi96], [Bo05], [Ba88]. Abbildung 3 beschreibt qualitativ die Unterschiede zwischen einem gefüllten und einem ungefüllten Kunststoff. Die dargestellten Kurvenverläufe (a, b und c) stellen dabei verschiedene Ausprägungen im Bereich geringer Schergeschwindigkeiten dar. Kurve a) steht für nur geringfügig gefüllte Kunststoffe, b und c für höher gefüllte Kunststoffe.

Ein Erklärungsansatz für eine Viskositätssteigerung ist das Modell der Schubspannungsäquivalenten, inneren Schergeschwindigkeit. Das Modell geht von einem durch die Füllstoffe reduzierten Strömungskanal aus, wobei sich die festen Füllstoffe und das Polymer gleichmäßig über die Höhe des Strömungskanals aufteilen. Es resultiert eine höhere innere Schergeschwindigkeit des Polymers bei gleich bleibender äußerer Schergeschwindigkeit. Somit wird bei konstanter Viskosität des Matrixkunststoffes eine höhere Schubspannung erzeugt [Am09], [Ho97], [Ma08a], [Sc04]. Die in Gl. 1 dargestellte relative Viskosität beschreibt die Viskositätssteigerung aufgrund der Füllstoffe. Es wird der Quotient zwischen der Viskosität des Compounds und der Viskosität des Matrix-Kunststoffes gebildet. Die zitierten Quellen beschreiben einheitlich, dass die relative Viskosität experimentell ermittelt werden muss und eine Berechnung aufgrund der vielen Einflüsse (Form, Aspektverhältnis) nicht zielführend ist. Weiterführende Modelle zur Beschreibung des Fließverhaltens bietet das Sammelwerk von Shenoy [Sh99].

<sup>3</sup> Morphologie eines Füllstoffes angegeben als L/D-Verhältnis.

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_{Compound}}{\eta_{Matrix}} \quad Gl. 1$$

Untersuchungen an Kurzglasfaser verstärkten Kunststoffen zeigen neben dem Viskositätsanstieg im strukturviskosen Bereich für hohe Schergeschwindigkeiten das bisher dargestellte Bild. Die Ausprägung des beschriebenen Nullviskositätsbereichs gestaltet sich verschieden. Lässt man die Schergeschwindigkeit weiter gegen null streben, kann die Viskosität aufgrund der Wechselwirkungen zwischen den Füllstoffen und Matrix ansteigen [Sc04]. Im Bereich kleiner Schergeschwindigkeiten dominieren demnach innere Strukturkräfte, die Suspension verhält sich festkörperähnlich und es kann zu Stick-Slip-Effekten kommen. Bei Steigerung der Schergeschwindigkeit beginnen hydrodynamische Kräfte zu dominieren, die das strukturviskose Verhalten erklären [Sc04, MS+00]. Der Carreau- oder Cross-Arrhenius Ansatz können dieses Verhalten nicht abbilden [Ca68]. Aus diesem Grund wurde von *Geiger* ein neues heuristisches Fließgesetz mit dem Namen CARPOW entwickelt. Dieser Ansatz ermöglicht durch eine Kombination des Potenzansatzes nach Ostwald de Waele und des Carreau-Ansatzes die Abbildung ansteigender Viskositäten bei kleinen Schergeschwindigkeiten. Gl. 2 beschreibt den Ansatz.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{d}{\dot{\gamma}^n} + \frac{a}{(1 + b \cdot \dot{\gamma})^c} \quad Gl. 2$$

Die Parameter n und c stellen dabei die dimensionslosen Fließexponenten für den niedrigen und hohen Schergeschwindigkeitsbereich dar. Die Parameter a und b haben die gleiche Funktion, wie im bekannten Carreau-Ansatz (Bestimmung der Nullviskosität und Bestimmung des Übergangsbereiches). Der fünfte Parameter (d) beeinflusst, ab welcher Schergeschwindigkeit der zweite Viskositätsanstieg im Bereich geringer Schergeschwindigkeiten wieder ansteigt [Ge09].

### 2.3.2. Spezifisches Volumen

Teilkristalline Thermoplaste zeichnen sich durch ein besonderes pvT-Verhalten aus. Gegenüber amorphen Thermoplasten nimmt das spezifische Volumen im Verlauf der Temperatur eine abweichende Charakteristik an. Amorphe Thermoplaste haben einen weichen Glasübergang zwischen der Glas- und Schmelzephase. Teilkristalline Thermoplaste hingegen kristallisieren. Dies äußert sich in einem drastisch abfallenden Volumen beim Erreichen der Kristallisationstemperatur während eines Abkühlvorganges [Mi10]. Entzieht man der heißen Schmelze kontinuierlich Wärme, reduziert sich damit einhergehend die Beweglichkeit der Molekülketten. Anhand der Theorie des freien Volumens kann das Abkühlen eines teilkristallinen Thermoplasts veranschaulicht werden. Im schmelzeflüssigen Zustand definiert sich das gesamte Volumen  $V_G$  durch die Summe des Partialvolumens  $V_P$  und der freien Volumens  $V_F$ . Bei einem vollständig kristallinen Thermoplast reduziert sich das freie Volumen bei Erreichung der Kristallisationstemperatur vollständig. Bei weiterer Abkühlung nimmt das

Partialvolumen stetig aufgrund der eingeschränkten Beweglichkeit der Molekülketten ab. Bei teilkristallinen Thermoplasten liegen wie der Name bereits andeutet, teilweise amorphe und teilweise kristalline Phasen vor. Beim Erreichen der Kristallisationstemperatur nimmt nun auch das freie Volumen ab, das Reduktionspotential ist jedoch nicht so groß, wie bei vollständig kristallinen Thermoplasten. Zusätzlich verläuft dieser Vorgang nicht schlagartig bei einer definierten Temperatur, sondern während eines Temperaturbereiches [Mi10], [NN94], [Lu09].

Bei hochgefüllten teilkristallinen Thermoplasten ist eine abnehmende Druckabhängigkeit mit steigendem Füllstoffgehalt zu beobachten [Ba88], [Bo05]. Dies bedeutet, dass hochgefüllte Thermoplaste (bei Kohlenstoff-Füllstoffen) weniger kompressibel sind als die reinen Matrixkunststoffe. Im Fokus dieser Arbeit stehen Graphit-, Ruß- und CNT-gefüllte Thermoplaste, die selbst eine geringere Kompressibilität als Thermoplaste aufweisen [AM+05]. Der bekannte Hysterese<sup>4</sup>-Verlauf zwischen Aufheizen und Abkühlen ist in abgeschwächter Form vorhanden und messbar [AM+05]. Die Ausbildung der kristallinen Bereiche während des Abkühlvorgangs beginnt erst bei kleineren Temperaturen im Vergleich zur Kristallitschmelztemperatur beim Aufheizprozess. Außerdem sinkt durch die höhere Dichte der Füllstoffe (hier ca. 2,0 g/cm<sup>3</sup>) bei steigendem Füllstoffgehalt das spezifische Volumen der Mischung [Bo05]. Abbildung 4 verdeutlicht qualitativ die Unterschiede zwischen dem Abkühlprozess eines gefüllten und ungefüllten teilkristallinen Thermoplasts.

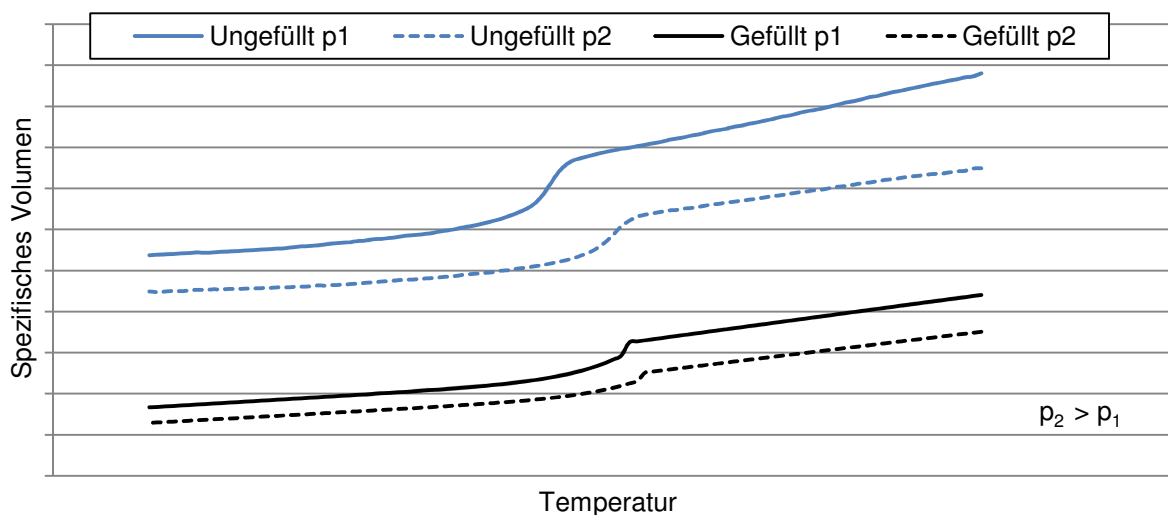


Abbildung 4: Einfluss auf das spez. Volumen durch Füllung mit Feststoff-Füllstoffen

### 2.3.3. Spezifische Wärmekapazität

Die Materialeigenschaft spezifische Wärmekapazität unter konstantem Druck setzt sich aus dem Quotienten aus der eingebrachten Wärme und der daraus resultierenden Temperaturänderung der

<sup>4</sup> Hysterese: Der Unterschied einer vT-Kurven zwischen Aufheizen und Abkühlen ist durch eine Hysterese gekennzeichnet. Beim Abkühlen liegt der Kristallisationsbereich niedriger als beim Aufheizen.

Probenmasse zusammen. I.d.R. werden diese Daten durch DSC-Messungen<sup>5</sup> gewonnen. Die spezifische Wärmekapazität hochgefüllter Compounds lässt sich anhand der Mischungsregel bei bekannten Stoffdaten der Bestandteile ermitteln. Grundsätzlich ist die spezifische Wärmekapazität bei elektrisch und thermisch leitfähigen Füllstoffen wie z. B. Graphit, CNT und Ruß deutlich geringer als bei konventionellen Thermoplasten [Wa01]. Ein ausgeprägter Aufschmelz- bzw. Abkühlpeak liegt bei den genannten Füllstoffen nicht vor. Diese Eigenschaft obliegt den teilkristallinen, ungefüllten Thermoplasten [KM87].

Die Füllstoffe haben zusätzlich eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit. Kupfer verhält sich z. B. zwischen 50 °C und 200 °C nahezu konstant. Füllstoffe wie Aluminiumoxid oder Graphit hingegen haben eine leichte Temperaturabhängigkeit, mit dem Trend zu steigenden Wärmekapazitäten bei steigender Temperatur [Am09]. Abbildung 5 zeigt den Einfluss der Füllstoffe auf den temperaturabhängigen Verlauf der spezifischen Wärmekapazität. Die niedrigere Kristallisations-temperatur beim Abkühlen gegenüber dem Aufheizen gilt für ungefüllte sowie für gefüllte teilkristalline Thermoplaste.

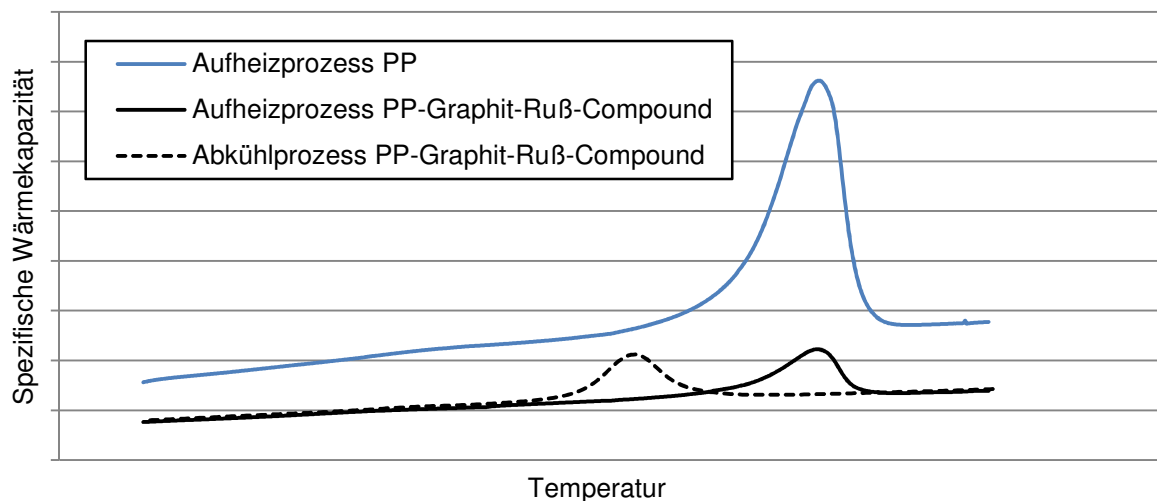


Abbildung 5: Einfluss der Feststoff-Füllstoffe auf die spez. Wärmekapazität

#### 2.3.4. Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit beschreibt die Wärmeübertragung im Inneren eines Werkstoffes. Sie ist ein Maß für die Geschwindigkeit, um Wärmeenergie von Teilchen A auf Teilchen B weiterzugeben. Kunststoffe haben verglichen mit metallischen Werkstoffen oder Kohlenstoffen nur eine geringe Wärmeleitfähigkeit. Mit zunehmendem Füllstoffgehalt eines Compounds mit Füllstoffen, deren Wärmeleitfähigkeit höher ist, als die des Matrixpolymers, steigt auch die Wärmeleitfähigkeit des Compounds [FD+11].

<sup>5</sup> DSC: Differential Scanning Calorimetry. Ist ein Verfahren zur Ermittlung abgegebener bzw. aufgenommener Wärme einer Probe während eines Aufheiz- oder Abkühlvorganges.

Durch die Zugabe der Füllstoffe erhält das Compound anisotrope Wärmeleitungseigenschaften, die von der Geometrie des Formteils abhängig sind [HD11]. *Heinle et al.* beschreiben die geometrische Abhängigkeit der Anisotropie und von Prozesseinflüssen (Orientierungen) anhand der Formteildicke. Mit steigender Formteildicke nimmt die Wärmeleitfähigkeit über die Dickenrichtung des Formteils zu [HB+09]. Die Anisotropie des Compounds wird weiterhin von der Anisotropie des Füllstoffes selbst bestimmt. Graphite, die schichtartig aufgebaut sind, weisen eine starke Anisotropie auf. Während sie eine hohe Leitfähigkeit innerhalb einer Ebene aufweisen, ist der Wärmetransport unter den Schichten deutlich geringer [Am09], [Sc03]. Ähnlich verhalten sich CNT. Entlang ihrer Röhrenachse beträgt die Wärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur 6.000 W/(m·K). Quer zur Röhrenachse gelten sie als thermische Isolatoren [BZ09].

### 2.3.5. Perkolation

Die Leitfähigkeit gefüllter Kunststoffe unterliegt besonders einer Eigenschaft, der sogenannten Perkolation. Diese beschreibt einen starken Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit ab einer bestimmten Füllstoffkonzentration. In Bereichen niedriger Füllstoffkonzentrationen dominiert der isolierende Kunststoff. Erst ab einem Grenzwert, der Perkolationsschwelle, steigt die elektrische Leitfähigkeit drastisch an. In diesem Fall liegen die eingebrachten Füllstoffe nahe genug beisammen, sodass sie eine leitfähige Netzwerkstruktur ausbilden können.

Ein weiterer Anstieg der Füllstoffkonzentration bewirkt nach Erreichen der Perkolationsschwelle nur noch einen moderaten Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit. In Abbildung 6 ist die Perkolationsschwelle für ein binäres<sup>6</sup> PE-Ruß-Compound dargestellt. Das Perkulationsverhalten ist von vielen Faktoren abhängig, weshalb die Bestimmung des Grenzwertes eine wissenschaftliche Herausforderung darstellt [Lu93]. Ein hohes Aspektverhältnis begünstigt die Perkolation bei geringeren Füllstoffkonzentrationen gegenüber sphärischen Füllstoffen [KM87]. Ebenfalls geometrisch bedingt, gibt es einen Einfluss durch die Größe des Füllstoffs. Mit abnehmender Größe verändert sich das Verhältnis zwischen wirksamer Oberfläche und Volumen des Füllstoffs. Leitende Kontakte sind somit bei niedrigen Volumenanteilen bzw. Konzentrationen möglich [Am09].

---

<sup>6</sup> Binär: Aus zwei Grundeinheiten bestehend.

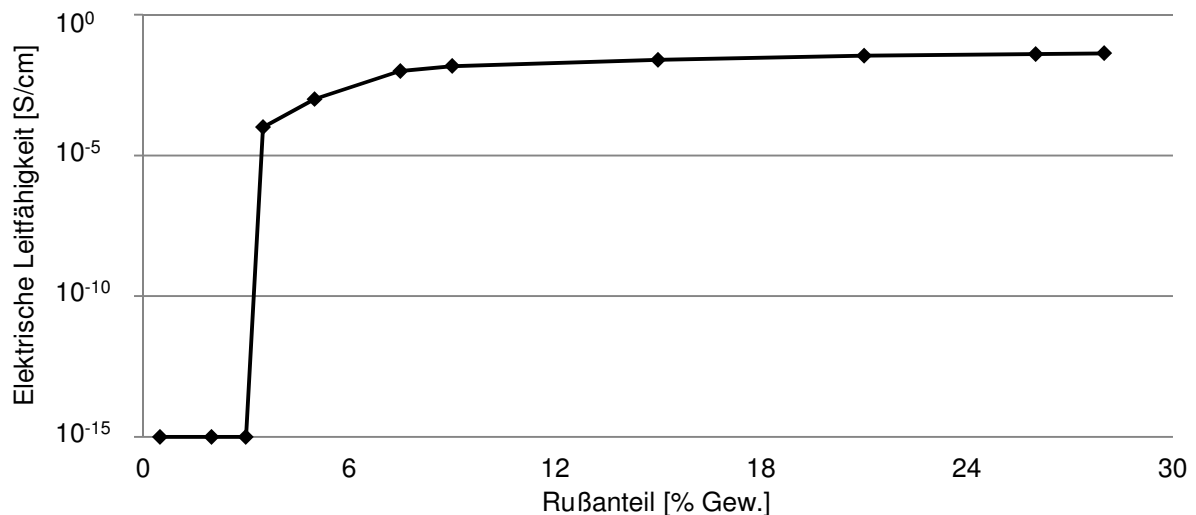


Abbildung 6: Perkolationschwelle eines binären PE/Ruß-Compound [Lu93]

Zur Beschreibung des Perkolationsverhaltens liegen eine große Anzahl unterschiedlicher Modelle vor. Die Vielzahl der publizierten Modelle unterscheidet sich in ihrem grundsätzlichen Aufbau und der Wirkungsweise. Die klassischen Modelle basieren auf statistischen Beziehungen [Ki73], andere auf thermodynamischen [MJ+82], geometrischen [Sl84] oder strukturorientierten Zusammenhängen. Aktuell gibt es kein Modell, das auf prozessabhängige Einflüsse eingehen kann, weshalb eine ausreichende Genauigkeit der Modelle nicht vorliegt. In Einzelfällen gibt es sehr gute Übereinstimmungen, woraus eine allgemeingültige Funktionsweise jedoch nicht abgeleitet werden kann. Die besten modellhaften Beschreibungen liefern derzeit die strukturorientierten Modelle. Schwerpunkt dieser Modelle ist das Aspektverhältnis der leitfähigen Füllstoffe [On86]. Die angegebenen Referenzen sind die bekanntesten Beispiele und stellen nicht die Gesamtheit der vorliegenden Modelle dar.

Abbildung 7 zeigt schematisch die Netzwerkbildung mit unterschiedlichen Füllstoffkombinationen, die die Perkolationschwelle beeinflussen. Neben den geometrischen Effekten spielt auch der Verarbeitungsprozess wie das Spritzgießen eine große Rolle. Aufgrund unterschiedlicher Randbedingungen beim Spritzgießen kann die Füllstoffverteilung in der Matrix beeinflusst werden. Es resultiert somit ein Einfluss auf das Perkolationsverhalten [ZA+02], [Lu93]. Zusätzlich ergibt sich ein Einfluss durch Interaktionen zwischen dem Füllstoff und der Matrix [Lu93], [Xa10]. Bei Verwendung von großen, sphärischen Füllstoffpartikeln in Bezug zur Matrix, ist schnell die maximale Beladungsgrenze erreicht (siehe Abbildung 7 links). Verwendet man unterschiedlich große Partikel wie Graphit und Ruß in Kombination, kann eine höhere Beladung vorgenommen werden, womit die Leitfähigkeit begünstigt wird. Bei der Erzeugung eines elektrisch leitfähigen Netzwerkes reicht es aus, wenn die leitfähigen Partikel eine definierte Nähe zueinander haben. Eine gemeinsame Kontaktstelle ist aufgrund freier Elektronen, die den Tunneleffekt nutzen, nicht zwingend notwendig [Sa09]. Abstände bis zu mehreren Nanometern sind zur Bildung der leitfähigen Tunnel ausreichend [MR89]. Auf der rechten Seite der Abbildung wird der Einfluss des Aspektverhältnisses deutlich. Der

Sekundärfüllstoff ist stäbchenförmig und weist daher ein hohes Aspektverhältnis auf. Die Perkolationsschwelle kann daher bei niedrigeren Füllstoffkonzentrationen erreicht werden. Das Schema ist ein Beispiel für den Unterschied zwischen CNT und Ruß.

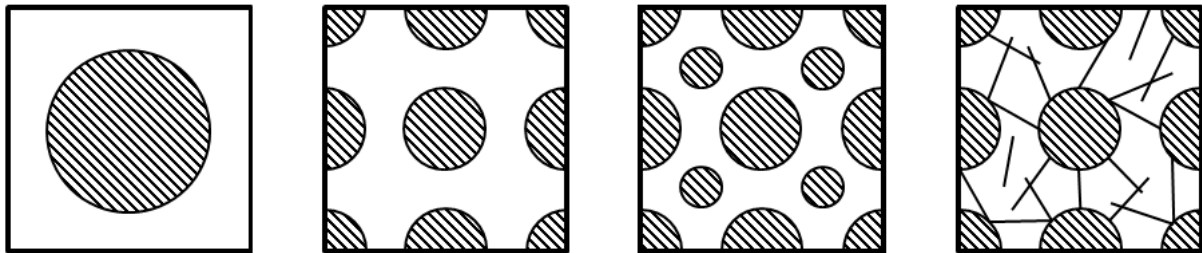


Abbildung 7: Beeinflussung des Perkulationsverhaltens durch Füllstoffabmessungen nach [KM87]

### 2.3.6. Elektrische Leitfähigkeit

Verschiedene Ansätze ermöglichen eine Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit, umgekehrt die Reduzierung des elektrischen Widerstandes von Kunststoffen. Die Art der Anwendung legt dabei die Anforderung an die elektrische Leitfähigkeit fest. Kunststoffe zählen i.d.R. zu den isolierenden Werkstoffen und finden dort ebenfalls interessante Anwendungsmöglichkeiten. Die Kombination der thermoplastischen Verarbeitung mit typischen elektrischen Eigenschaften metallischer Werkstoffe ist ein technologisches Ziel. Grundsätzlich lassen sich die Bestrebungen aufteilen in intrinsisch leitende Polymere und konventionelle Polymere, die mit Füllstoffen durch Compoundieren oder Blenden versehen werden.

Polymere, die ohne Hinzugabe von elektrisch leitfähigen Füllstoffen leitfähig sind, werden als intrinsisch leitfähige Polymere (engl.: Intrinsically Conductive Polymers ICP) bezeichnet. Der molekulare Aufbau der ICP ähnelt dem Aufbau konventioneller Polymere. Der Unterschied zeichnet sich durch konjugierte und ungesättigte Doppelbindungen aus, woraus die elektrische Leitfähigkeit resultiert. Die Gitterfehler können durch Dotierung z. B. mit Jod erzeugt werden. Im undotierten Zustand reicht die ausgebildete Leitfähigkeit nur zur Eingliederung in übliche Halbleiter-Materialien (z. B. undotiertes Polyacetylen:  $10^{-5}$  S/m). Die Dotierung ist mit den chemischen Prozessen Oxidation und Reduktion vergleichbar, wobei der Ablauf der Reaktion als Redoxreaktion bezeichnet wird. Durch die Dotierung ist es möglich, die Leitfähigkeit bis in den Bereich der Metalle zu steigern, wobei viele Schwachstellen die erfolgreiche Nutzung unterbinden.

Die ausgebildeten leitfähigen Strukturen sind sehr anfällig gegenüber Alterung, wodurch eine drastische Reduzierung der elektrischen Leitfähigkeit zeitabhängig stattfindet. Beständigkeitsdefizite treten zudem auch beim Kontakt mit chemischen Substanzen auf. Für die erfolgreiche Einführung in Serienanwendungen fehlt nach aktuellem Stand die Möglichkeit der thermoplastischen Verarbeitung, da ICP nicht schmelzbar und zusätzlich auch nicht quellbar sind. Übliche ICP sind Polyacetylen,

Polyanilin, Polyphenylen und Polypyrrol [Eh99], [Ka11], [Bi08], [PH+80], [CP+78], [MH+02], [Pf09], [MR89].

*Tabelle 1: Elektrische Leitfähigkeit verschiedener ICP [Bi08]*

Merkmale	Einheit	
Polyacetylen	[S/m]	1,0E+04 – 1,7E+06
Polyanilin		1,0E+04 – 7,5E+05
Polyphenylen		1,0E+03 – 1,0E+05
Polypyrrol		3,0E+03 – 1,0E+04

Um dennoch mit üblichen Spritzgießprozessen ICP nutzen zu können, besteht die Möglichkeit, ICP als Zusatzstoff zu niedrig schmelzenden Polymeren wie PP hinzuzugeben. Durch diese Vorgehensweise kann eine thermoplastische Schmelze und damit auch eine ausreichende Fließfähigkeit bereitgestellt werden. Anwendungsmöglichkeiten für ICP sind z. B. die elektromagnetische Abschirmung, Batterien und Akkus, Scheiben mit steuerbarer Transparenz, IR-Abschirmung, Antistatik-Beschichtung und Leuchtdioden [Bu07], [DE+08]. Die Erforschung der ICP wurde maßgeblich von *Shirakawa*, *MacDiarmid* und *Heeger* vorangetrieben und im Jahr 2000 mit dem Chemie-Nobelpreis ausgezeichnet [Ha03]. Aufgrund der genannten Schwächen ist zumindest zum recherchierten Zeitpunkt der Einsatz von ICP für leitfähige Kunststoffprodukte für z. B. BPP nicht geeignet.

Mit gefüllten oder hochgefüllten Kunststoffen lassen sich alterungsbeständige und thermoplastisch umformbare Spritzgießprodukte herstellen, die eine Leitfähigkeit bis zu  $10^2$  S/m mit Kohlenstoff-Füllstoffen bzw. bis zu  $10^4$  S/m mit metallischen Füllstoffen erreichen. Details und Referenzwerkstoffe bzgl. der elektrischen Leitfähigkeit können der Abbildung 8 entnommen werden. Im weiteren Verlauf werden daher unterschiedliche geeignete Thermoplaste und Füllstoffe mit ihren wichtigsten Eigenschaften vorgestellt. In den referenzierten Aufsätzen werden Forschungsergebnisse vorgestellt, bei denen die jeweiligen Thermoplaste mit Füllstoffen beladen werden, um die elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen. Zusätzlich bestätigt die Anzahl verfügbarer und aktueller Publikationen aus den vergangenen fünf Jahren den Forschungstrend, der die Nutzung gefüllter Systeme verfolgt.



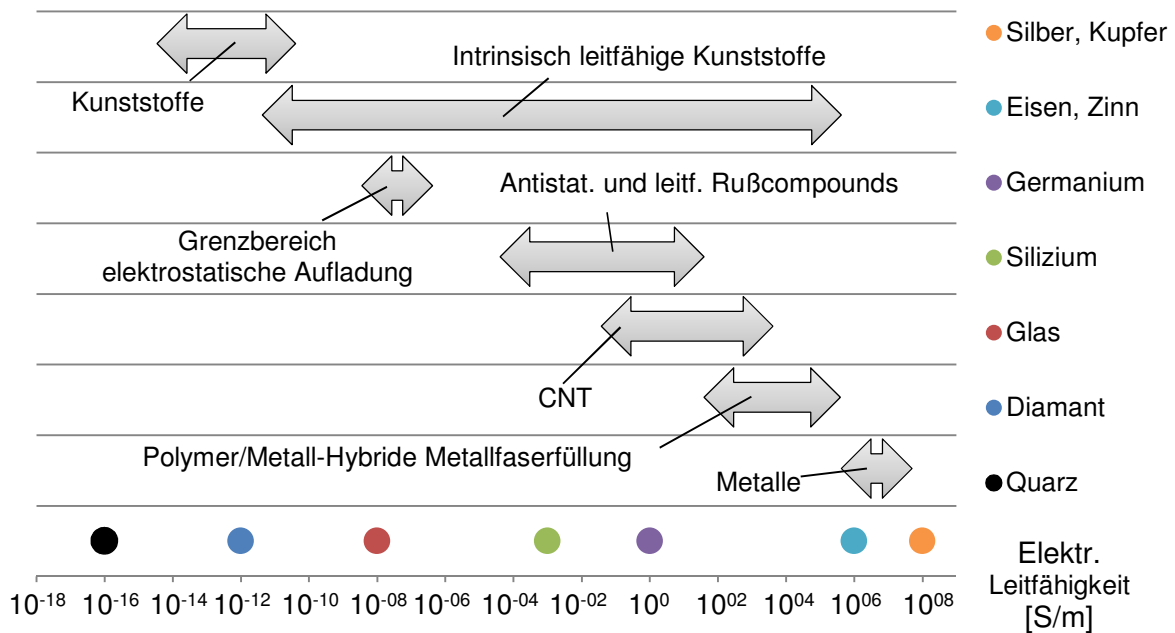


Abbildung 8: Materialvergleich der elektrischen Leitfähigkeit nach [KM87], [Pf09]

Neben der Materialentwicklung besteht auch die Möglichkeit, die elektrische Leitfähigkeit spritzgegossener Formteile durch den Spritzgießprozess selbst zu optimieren. *Knothe* und weitere Autoren beschreiben einen Trend bei Ruß und CNT gefüllten Compounds, wonach sich eine erhöhte Schmelztemperatur besonders positiv auf die elektrischen Widerstände auswirkt [CC+08], [Kn96], [VW+09]. Resultierend aus einer gesteigerten Beweglichkeit aufgrund der absinkenden Viskosität, ist somit von einer verbesserten Netzwerkbildung der leitfähigen Füllstoffe auszugehen. *Knothe* kommt ebenfalls zu dem Ergebnis, dass die Anguss- und Formteilgeometrie die elektrischen Widerstände beeinflussen kann [Kn96]. Auch die Steigerung der Werkzeugtemperatur ermöglicht niedrigere elektrische Widerstände. Der Effekt ist allerdings weniger stark ausgeprägt, als der Einfluss der Schmelztemperatur [VW+09]. Andere Studien zeigen außerdem eine Abhängigkeit bzgl. der Einspritzgeschwindigkeit, wobei i.d.R. geringe Einspritzgeschwindigkeiten vorteilhaft sind [CC+08], [CS+06]. Die Plastifizierparameter Schneckendrehzahl und Staudruck werden in der einschlägigen Literatur nur beiläufig erwähnt, da häufig keine oder nur geringe Effekte sichtbar wurden [Kn96]. Das prozessabhängige Materialverhalten, der in dieser Arbeit eingesetzten Compounds wird in Kapitel 4 dargestellt.

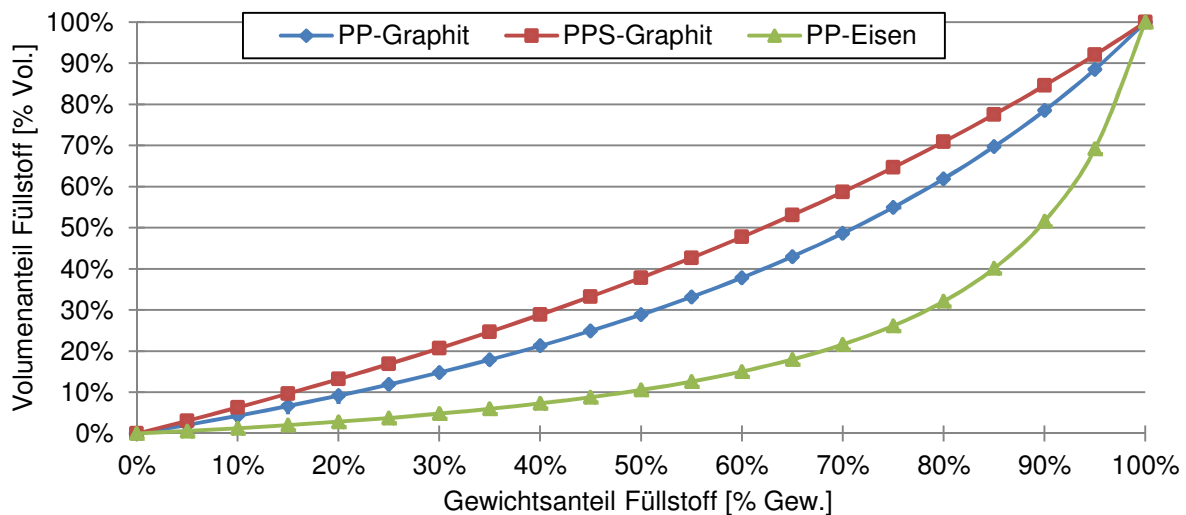


Abbildung 9: Zusammenhang zwischen Massen- und Volumenanteil

Zur weiteren Beschreibung der Compounds wird die Angabe der Volumenanteile anstelle der Gewichtsanteile der Füllstoffe im Compound bevorzugt, da der Volumenanteil ein Maß für die geometrische Kontaktierung bzw. Verteilung der Füllstoffpartikel ist. Abbildung 9 zeigt den Zusammenhang zwischen Massen- und Volumenanteil bei unterschiedlichen Matrix-Füllstoff-Kombinationen. Maßgeblicher Faktor für die Beeinflussung der Kurven ist die Dichte der Kunststoffe und Füllstoffe.

## 2.4. Einsetzbare Matrixthermoplaste

In den folgenden Unterkapiteln werden einige in der Literatur und auch in dieser Arbeit verwendete Thermoplaste, aufgeteilt zwischen Niedrigtemperatur- (NT) und Hochtemperatur-Thermoplast (HT) vorgestellt. Die Unterscheidung erfolgt anhand der Betriebstemperatur der PEM-Brennstoffzelle. NT bedeutet Betriebstemperaturen bis 100 °C und HT bis 200 °C.

### 2.4.1. Niedrigtemperatur-Thermoplaste (NT)

Neben der Beschreibung einiger Besonderheiten werden vorab in Tabelle 2 einige Daten zu NT-Thermoplasten zusammengefasst. Polyamide werden hauptsächlich der Kategorie NT zugeordnet, auch wenn die Verarbeitungstemperaturen bei PA stark abweichen können. Deutlich wird das isolierende Verhalten anhand der hohen Durchgangswiderstände.

*Tabelle 2: Relevante Daten zu NT-Thermoplasten [BB+07]*

Merkmal	Einheit	PA	PP
Verarbeitungstemperatur	°C	260-280	180-200
Dichte	g/cm <sup>3</sup>	1,14	0,90
Schüttdichte	g/cm <sup>3</sup>	0,70	0,50
Spez. Oberflächenwiderstand	Ohm	1E14	1E14
Spez. Durchgangswiderstand	Ohm·m	1E13	1E15

### Polypropylen (PP)

Polypropylen ist ein teilkristalliner Thermoplast und ist der Gruppe der Polyolefine zugeordnet. Durch Polymerisation des Monomers Propen entsteht dieser weit verbreitet eingesetzte Massenkunststoff. Die Dichte von PP ist im Verhältnis zu anderen Thermoplasten sehr gering. Hauptsächliches Einsatzgebiet von PP ist der Verpackungssektor. Die Dauergebrauchstemperatur von PP liegt bei ca. 100 °C [DE+08]. Eigenschaften wie der Kristallinitätsgrad, die Zugfestigkeit, Steifigkeit und Härte werden durch die Taktizität<sup>7</sup> beeinflusst. Für alle später vorgestellten Versuchs- und Simulationsergebnisse wurde ein leichtfließendes PP als Thermoplast-Matrix verwendet. Weitere Informationen zu den eingesetzten Compounds folgen in Kapitel 3.1. Als Matrix für BPP aus hochgefüllten Compound eignet sich PP zusätzlich aufgrund der chemischen Beständigkeit. PP wird als Compound-Matrixwerkstoff u.a. in folgenden Arbeiten erwähnt und ist für jedes in dieser Arbeit eingesetzte Compound das Matrixmaterial: [AB+12], [Kr08], [MK+06], [PH+06], [YF+09].

### Polyamid (PA)

Polyamide sind technische, thermoplastische Kunststoffe. Sie gehören zu den warmformbeständigsten NT-Thermoplasten. Polyamide sind Makromoleküle, bei denen die Monomere durch Amidbindungen verknüpft sind. Sie werden durch Polykondensation gewonnen und können im trockenen Zustand Feuchte aus der Umgebung aufnehmen. I.d.R. werden Polyamide daher vor der Verarbeitung getrocknet. In der Anwendung zeichnen sie sich durch gute mechanische Eigenschaften und eine hohe Warmformbeständigkeit<sup>8</sup> aus. Darüber hinaus sind sie verhältnismäßig gasdicht. Die Permeabilität ist jedoch abhängig von Temperatur und Feuchtegehalt. Bei Anwendungen mit höheren mechanischen Anforderungen ist PA einem PP gegenüber zu bevorzugen. Auch die Dauergebrauchstemperatur liegt bei PA höher. PA wird u.a. in folgenden Arbeiten als Compound-Matrixwerkstoff eingesetzt: [AM+05], [EE+08], [LC+10], [Ma08a], [MB+07].

<sup>7</sup> Wiederholende Anordnung der Seitenketten in einem Makromolekül

<sup>8</sup> Gibt einen Hinweis auf die maximale Dauergebrauchstemperatur

### 2.4.2. Hochtemperatur-Thermoplaste (HT)

Analog zu den NT-Thermoplasten gibt die Tabelle 3 weitere Informationen zu HT-Thermoplasten. Der Werkstoff mit der höchsten Warmformbeständigkeit und zusätzlicher chemischen Resistenz ist PEEK. Anhand der Verarbeitungstemperatur wird der Anspruch an Kunststoffverarbeitungsprozesse deutlich. Viele Extruder oder die Plastifiziereinheit von Spritzgießmaschinen können bis ca. 380 °C beheizt werden.

*Tabelle 3: Relevante Daten zu HT-Thermoplasten [BB+07]*

Merkmal	Einheit	LCP	PPS	PEEK
Verarbeitungstemperatur	°C	280-290	300-340	360-400
Dichte	g/cm <sup>3</sup>	1,62	1,35	1,30
Schüttdichte	g/cm <sup>3</sup>	0,90	0,90	0,75
Spezifischer Oberflächenwiderstand	Ohm	1E15	1E15	1E15
Spezifischer Durchgangswiderstand	Ohm·m	1E13	1E13	1E13

#### Flüssigkristall-Polymere (LCP)

Liquid Crystal Polymers (LCP) bezeichnet Polymere mit flüssigkristallinen Eigenschaften. Anders als übliche thermoplastische Kunststoffe, behalten flüssigkristalline Polymere über weite Temperaturbereiche ihren Ordnungszustand bei. Die kristallinen Bereiche liegen demnach auch in der Schmelze vor [Jü03]. Neben einer geringen Schmelzeviskosität zeichnen sie sich durch eine sehr geringe Schwindung aus. Geometrische Faktoren wie Wanddicke und Anschnitt beeinflussen die Orientierung der LCP Schichten, womit Eigenschaftsänderungen einhergehen [DE+08]. LCP wird u. a. in folgenden Arbeiten als Compound-Matrixwerkstoff eingesetzt: [HK+07], [WL+01], [JC+06].

#### Polyphenylensulfid (PPS)

Polyphenylensulfid (PPS) ist ein thermoplastischer, teilkristalliner Kunststoff, der i.d.R. durch Polykondensation hergestellt wird und zur Gruppe der Schwefel-Kohlenstoff-Kettenpolymere gehört. PPS hat durch seine hohe Temperaturbeständigkeit gute mechanische Eigenschaften bei hohen Gebrauchstemperaturen. Wie bei anderen teilkristallinen Thermoplasten auch, ist der Kristallinitätsgrad vom Verarbeitungsprozess abhängig. Üblicherweise liegen Kristallinitätsgrade zwischen 60 % und 65 % vor. Zusätzlich eignet es sich z. B. für den Einsatz in PEM-Brennstoffzellen aufgrund der guten chemischen Beständigkeit. PPS wird u.a. in folgenden Arbeiten als Compound-Matrixwerkstoff eingesetzt: [CC+08], [CH+06], [CS+07], [LC+10].

#### Polyetherketone (PEEK)

Polyetherketone (PEEK) sind thermoplastische Kunststoffe, welche mit einer außergewöhnlich hohen Schmelze- und Verarbeitungstemperatur selbst unter den HT-Thermoplasten auffallen. Aufgrund der hohen Verarbeitungstemperatur sollte die Werkzeugtemperatur ca. 180 °C – 190 °C betragen, um ein leichtes Fließen zu ermöglichen. PEEK weist eine hohe Warmformbeständigkeit auf und ist sehr resistent gegen Eigenschaftsveränderungen durch Feuchte. Selbst mehrere tausend Stunden Wasserlagerung bewirken keine signifikanten Eigenschaftsänderungen [DE+08]. Es wird in der Hochspannungstechnik als Isolierwerkstoff und Automobilindustrie und folgenden weiteren Arbeiten eingesetzt [BR+08], [Sa09].

## **2.5. Elektrisch leitfähige Füllstoffe**

Nachfolgend werden die wichtigsten Eigenschaften, Formen und Anwendungsmöglichkeiten elektrisch leitfähiger Füllstoffe beschrieben. Insbesondere wird dabei auf die Materialien Graphit, Carbon Black, Carbon Nanotubes bzw. Nanofibres, Eisen und Aluminium eingegangen. Die ebenfalls sehr gut leitenden Edelmetalle Gold und Silber werden aufgrund ihrer hohen Kosten nicht näher betrachtet. Für preisgetriebene Serienartikel, wie es z. B. bei üblichen Spritzgießprodukten der Fall ist, kommen hohe Materialkosten nicht in Frage. Stoffe wie Aluminiumoxid bzw. -nitrid, Bornitrid, Glasfasern oder Wollastonit sind elektrisch isolierend und werden in dieser Arbeit nicht weiter behandelt.

### **2.5.1. Kohlenstoffe**

#### **Graphit**

Graphite sind schwarz-metallische Kohlenstoff-Materialien, die natürlich gewonnen und auch synthetisch erzeugt werden können. Sie setzen sich aus hexagonal angeordneten Kohlenstoffatomen zusammen (Graphit-Kristall). Sechs dieser Kristalle bilden ein Flächengitter. Aufgrund des flächigen Aufbaus von Graphit gibt es stark richtungsabhängige Materialeigenschaften wie z. B. elektrische und thermische Leitfähigkeit. Der Schichtaufbau wird zusätzlich zwischen  $\alpha$ -Graphit (hexagonaler Aufbau) und  $\beta$ -Graphit (rhomboedrischer Aufbau) unterschieden [Wi09].

Neben den guten elektrischen und thermischen Leitwerten weisen Graphite gute Schmiereigenschaften auf und sind Temperatur- und Oxidationsresistent. Industriell vermarktet werden natürliche, synthetische und expandierte Graphite. Für den Einsatz als Füllstoff liegt synthetischer Graphit in Pulverform vor. Die Teilchengröße von Graphit beträgt zwischen 2  $\mu\text{m}$  und 800  $\mu\text{m}$ . Synthetische Graphite siedeln sich in dieser Spanne bei den kleineren Partikelgrößen an. Durch Nutzung verschieden großer Partikelgrößen von Graphit, können die Füllgrade in einem Polymercompound

weiter erhöht werden [AO+11]. Dies gilt auch für andere Füllstofftypen wie z. B. Carbon Black, die im Nanomaßstab vorliegen [KM87]. Die Dichte von Graphit beträgt 2,0 bis 2,5 g/cm<sup>3</sup> [Sc03].

### **Hochleitfähigkeitsruße / Carbon Black**

Die englische Bezeichnung Carbon Black ist in der Kunststoff- und Füllstoffbranche weitläufig bekannt. Unter dem Begriff werden Hochleitfähigkeitsruße gefasst, die Einsatz in Funktions-Compounds zur Steigerung der elektrischen oder thermischen Leitfähigkeit finden [KM87]. Der Kohlenstoffgehalt von Carbon Black beträgt ca. 96 %. Die anderen Bestandteile teilen sich auf in Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefel und Stickstoff. Die Partikelgröße von Carbon Black beeinflusst die Wirkung in Mischungen bzw. die Eigenschaften in einer Matrix. Je kleiner Rußpartikel sind, desto schwerer sind sie dispergierbar. Die elektrische Leitfähigkeit ist ebenfalls eine Funktion der Partikelgröße. Die Leitwerte werden durch kleinere Partikel begünstigt [KM87]. Wie andere Füllstoffarten auch, neigt Carbon Black zu Aggregat<sup>10</sup> und Agglomeratbildung<sup>11</sup>.

Dies ist hilfreich für die Dispergierung, jedoch nicht für die Homogenisierung der Eigenschaften in der Schmelze. Typische Aggregatstrukturen von Carbon Black sind sphärische, elliptische, lineare und verzweigte Aggregate. Durch ihre Porosität ist die Dichtebestimmung und damit auch die Volumen- bzw. Massenanteilsbetrachtung erschwert. Durch Aggregatbildung entstehen weitere, außer den porösen Strukturen innerhalb eines Partikels, Hohlräume zwischen den einzelnen Partikeln (Interpartikelräume). Die Poren betragen Größen im Nanometermaßstab. Die Dichte von Carbon Black beträgt 1,8 – 2,0 g/cm<sup>3</sup> je nach Type [Sc03].

### **CNT / CNF**

Carbon Nanotubes (CNT) oder Carbon Nanofibres (CNF) sind heutzutage ein wichtiger Bestandteil für Polymercompounds, die eine elektrische Leitfähigkeit aufweisen sollen. Anders als bei kugelförmigen Füllstoffen (Carbon Black) ist es mit CNT oder CNF möglich, die Perkolationschwelle deutlich zu verringern [Ro04] und auch bei vergleichsweise geringen Füllgehalten, eine gute elektrische Leitfähigkeit zu erzeugen. Die Ursache dafür ist das hohe Aspektverhältnis der CNT im Vergleich zu Rußpartikeln [BZ09]. Daher können Compounds mit identischen elektrischen Widerständen ermöglicht werden, obwohl unterschiedliche Mengen des Sekundärfüllstoffs verwendet werden. Es ist möglich anhand eines geringeren Füllstoffgehaltes von CNT, die gleiche Leitfähigkeit zu erzielen wie mit einem rußgefüllten Compound mit höherem Füllstoffgehalt.

Durch diesen Trend sind eine Verbesserung der mechanischen und elektrischen Eigenschaften der Produkte sowie eine bessere Fließfähigkeit der niedrig gefüllten Schmelze möglich. CNT sind eine

---

<sup>9</sup> [Ku04 S. 614]

<sup>10</sup> Perlenartige Verknüpfung einzelner Rußpartikel mit großen Kontaktflächen.

<sup>11</sup> Aufbau aus mehreren Aggregaten, die leicht aufgebrochen werden können.

weitere Modifikation des Kohlenstoffs, dessen Struktur mit zylindrisch aufgerollten Kohlenstoff-Schichten beschrieben werden kann. Erste Entdeckungen dieser Modifikation gehen auf *Iijima* zurück [Ii91]. Die Dichte von CNT reicht von 1,4-1,8 g/cm<sup>3</sup><sup>12</sup>. Die elektrischen Eigenschaften der nanoskaligen Kohlenstoffröhren sind besonders hervorzuheben. Die elektrische Leitfähigkeit der Nanotubes wird sehr unterschiedlich beschrieben. In den häufigsten Fällen beschreibt die Literatur eine bis zu 100- bis 1000-mal höhere elektrische Leitfähigkeit als metallische Leiter. Aufgrund der Struktur weisen CNT in allen Formen anisotrope Werkstoffeigenschaften auf. Die Wärmeleitfähigkeit in der Röhrenachse kann mit 6000 W/(m·K)<sup>13</sup> beziffert werden.

## 2.5.2. Metalle

### Kupfer

Kupfer ist ein bekannter metallischer Werkstoff mit hervorragenden thermischen und elektrischen Leitfähigkeiten, weshalb er als Füllstoff in Kunststoffen besondere Aufmerksamkeit erhält. Die Dichte von Kupfer beträgt 8,93 g/cm<sup>3</sup><sup>14</sup> (bei 20 °C) wodurch gefüllte Kunststoffe ihren Leichtbau-Vorteil verlieren, jedoch andere Eigenschaften gewinnen. Die Wärmeleitfähigkeit von reinem Kupfer beträgt 384 W/(m·K)<sup>15</sup> und die elektrische Leitfähigkeit 58·10<sup>6</sup> S/m<sup>16</sup>. Als Füllstoff kann es in Form von Fasern, Blättchen oder Kugeln vorliegen, womit jeweils unterschiedliche Eigenschaften verbunden sind. Die aus einem Fräsprozess gewonnenen Kupferfasern haben ein ausgeprägtes Aspektverhältnis [Am09]. Die Länge einer Faser beträgt ca. 0,5 mm, während der Durchmesser mit ca. 35 µm deutlich geringer ausfällt [MP09]. Kupferblättchen hingegen werden aus Kupferkugeln in einem Mahlprozess gewonnen [Am09]. Eine übliche Größenordnung für Kupferblättchen ist 100 µm [MB+07]. Wie bei anderen Füllstoffen auch, ergibt sich eine strukturabhängige Perkolationsschwelle. Hierbei weisen die anisotropen Füllstoffformen (z. B. Blättchen) bessere elektrische Eigenschaften auf als kugelförmige [MB+07].

Die Perkolationsschwelle kann jedoch nicht nur auf ein Leitfähigkeitskriterium hindeuten, sondern auch eine maximale Grenze für eine Mindestzähigkeit des Compounds sein. Mit einem zunehmenden Füllstoffgehalt im Compound geht eine Versprödung einher, da es zu einer Anhäufung von Kontaktstellen zwischen den Füllstoffen kommt. Die Zähigkeit steigernde Kunststoffmatrix kann an diesen Stellen ihre Wirkung nicht mehr durchsetzen, da eine Benetzung der einzelnen Füllstoffpartikel nicht mehr möglich ist. Äußere Deformationen müssen in diesem Fall durch den geringen Anteil Kunststoff ausgeglichen werden. Die elektrische Perkolationsschwelle liegt bei Kupferfüllstoffen abhängig vom Aspektverhältnis bzw. der Anisotropie bei etwa 20 bis 40 vol. %. Eine weitere Füllung

---

<sup>12</sup> [BZ09 S. 19]

<sup>13</sup> [BZ09 S. 20]

<sup>14</sup> [Ku04 S. 615]

<sup>15</sup> [DK+03 S. 213]

<sup>16</sup> [MT03 S. 333]

bringt nur noch eine marginale Leitfähigkeitsverbesserung [MP09], [MB+07]. Anwendungen sind z. B. die Vermeidung der elektrostatischen Aufladung um Sicherheitsanforderungen gerecht zu werden oder Gehäuseteile, bei denen Wärmetransportvorgänge eine wichtige Rolle spielen.

## Eisen

Eisen ist der am weitesten verbreitete Konstruktionswerkstoff in den Ingenieurwissenschaften dessen Dichte  $7,6\text{--}7,8\text{ g/cm}^3$ <sup>17</sup> beträgt. Zur Funktionalisierung von Kunststoffen, wurde vor vielen Jahren das Potential des Füllstoffs Eisen entdeckt und bereits mehrfach erfolgreich in Wissenschaft und Praxis entwickelt und angewendet. Eisen hat eine Wärmeleitfähigkeit von  $81\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ <sup>18</sup> und eine elektrische Leitfähigkeit von  $10,5\cdot 10^6\text{ S/m}$ <sup>19</sup>. Alle physikalischen Eigenschaften von Eisen sind durchgängig isotrop, wodurch Eisen besonders einfach handhabbar ist. Die makroskopischen Eigenschaften wie elektrische und thermische Leitfähigkeit resultieren aus frei beweglichen Elektronen im Metallgitter. Ein großer Nachteil ist bei vielen Stahlwerkstoffen die Korrosion, weshalb kritische Einsatzgebiete wie Salzwasser oder hohe Luftfeuchte nur unter bestimmten Umständen möglich sind.

Als Füllstoff liegt Eisen i.d.R. pulverförmig oder als Faser vor und kann durch verschiedene Herstellungsmethoden bereitgestellt werden und auch mittels Legieren eigenschaftsoptimiert werden. Durch Fasern entstehen in einem Compound wiederum anisotrope Werkstoffeigenschaften. Unter der Vielzahl der Herstellungsmethoden seien die Direktreduktion<sup>20</sup> von Eisenerz sowie das Verdüsen einer Eisenschmelze durch Wasserstrahlen genannt. Abhängig von der Herstellungsmethode ergeben sich unterschiedliche strukturelle Eigenschaften der Pulver. Dazu zählen die Teilchenform selbst, die spezifische Oberfläche und chemische Verunreinigungen. Eine bekannte Anwendung von Metallpulvern ist das Pulvermetall-Spritzgießen (PM-Spritzgießen), englisch auch Metal Injection Moulding (MIM) genannt. Dabei werden anstelle von reinen Kunststoffen Kunststoff-Metallpulvermischungen im Spritzgießverfahren verarbeitet. Der Kunststoff dient wie auch bei anderen Compounds als Gleitmittel zur Erzeugung einer Mindestfließfähigkeit. Die Teilchengröße der Metallpulver beträgt häufig weniger als  $35\text{ }\mu\text{m}$  [Es96], [Ba88]. Die Perkolationsschwelle bei nahezu sphärischen Eisenfüllstoffen beträgt nach *Zois* für PE-Fe, POM-Fe und PA-Fe Compounds 22–30 % Vol. und bei PE/POM-Fe Compounds etwa 11 % Vol. [ZA+02].

## 2.6. Verfahrensvarianten im Spritzgießen

Im weiteren Verlauf werden mögliche Fertigungsverfahren zur Herstellung von plattenförmigen Formteilen wie z. B. BPP unter besonderer Berücksichtigung der Materialeigenschaften bewertet. Die Bewertung erfolgt anhand der VDI-Richtlinie 2225 und stützt sich auf den aktuell recherchierbaren

---

<sup>17</sup> [Ku04 S. 614]

<sup>18</sup> [Ku04 S. 644]

<sup>19</sup> [MT03 S. 159]

<sup>20</sup> Stahlgewinnung mit Erdgas als Reduktionsmittel. (Keine Kohle oder Koks)



Stand der Technik bzw. die selbst gemachten Erfahrungen im Umgang mit hochgefüllten und elektrisch leitfähigen Compounds. Abbildung 10 zeigt die technische und wirtschaftliche Wertigkeit der betrachteten Verfahren unter Berücksichtigung der Erkenntnisse aus der Literaturrecherche.

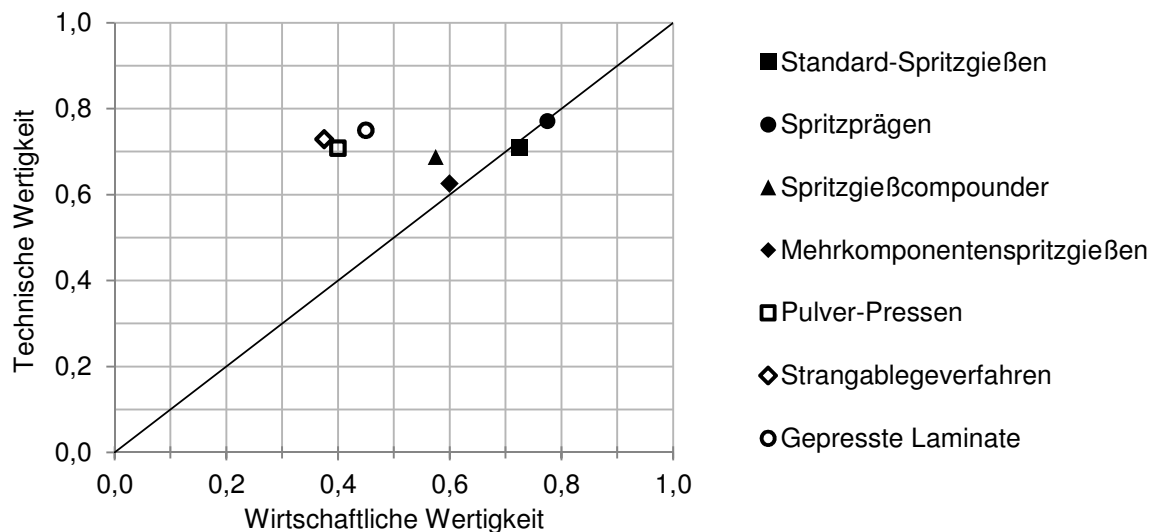


Abbildung 10: Technische und wirtschaftliche Bewertung möglicher Herstellungsverfahren

Die Auswahl wurde auf bekannte Verfahren der Kunststoffverarbeitung begrenzt und teilt sich in Spritzgießverfahren inkl. deren Sonderverfahren wie Spritzprägen oder Mehrkomponentenspritzgießen und in Pressverfahren auf.

Zu den technischen Bewertungsmerkmalen gehören die erzielbaren elektrischen Widerstände, mechanischen Festigkeiten, Permeationseigenschaften, Formteilgrößen und –komplexitäten sowie die Maßhaltigkeit. Die wirtschaftliche Bewertung erfolgt anhand der notwendigen Folgeprozesse, Serienproduktionstauglichkeit, Anlagen- und Werkzeugkosten, Personaleinsatz und der Materialkosten. Aus den zusammengefassten Daten geht hervor, dass der Spritzgießprozess auf der Entwicklungslinie liegt und somit ein ausgewogenes Eigenschaftsspektrum aufweist. Durch die Erkenntnisse dieser Arbeit kann die technische Wertigkeit des Spritzgießprozesses gegenüber dieser Darstellung gesteigert werden.

### 2.6.1. Standard-Spritzgießen (IM)

Spritzgießen (engl. Injection Moulding) ist eines der wichtigsten Kunststoffverarbeitungsverfahren. Das Verfahren verfügt über eine hohe Reproduzierbarkeit, einen hohen Automatisierungsgrad sowie eine große Bandbreite herstellbarer Spritzgießmassen von wenigen mg bis zu über 100 kg. Das Urformverfahren ermöglicht in einem Einschrittprozess das Aufschmelzen eines Granulates sowie die Formung eines fertigen Spritzgießartikels, mit nur geringem oder gar keinem Nachbearbeitungsaufwand. Bei korrekter Wahl der Maschine und einem präzisen Spritzgießwerkzeug ermöglicht Spritzgießen eine kosteneffektive Fertigung von Serien- oder Massenartikeln [Mi10].

Durch einen hohen Bekanntheitsgrad besteht zusätzlich bei vielen Firmen ein hoher Erfahrungswert bzgl. der Realisierung von Spritzgießartikeln. Diese Eigenschaften bringen das Spritzgießverfahren auch zur Fertigung von BPP, einer elektrisch leitfähigen Komponente der PEM-Brennstoffzelle in eine Schlüsselrolle. Eine Darstellung der Eignung des Verfahrens zur Fertigung von BPP wird nachfolgend erläutert. Zur Fertigung einer BPP ist zunächst ein Compound erforderlich, weshalb von einem Zweischrittprozess gesprochen wird. Im ersten Schritt wird das Compound im Extrusionsprozess, wodurch die gewünschten Eigenschaftsänderungen und Füllgrade bereitgestellt werden können, erzeugt. Das anschließend abgekühlte Compound-Granulat wird dann dem Trichter der Spritzgießmaschine zugeführt. Dort beginnt der zweite Schritt des Gesamtprozesses.

Da BPP aus Gründen des Materialpreises und nach Stand heutiger Technik bei der Fertigung hohe Kosten verursachen, ist es zielführend, das Spritzgießverfahren einzusetzen. Eine große Herausforderung für Spritzgießwerkzeuge und Spritzgießmaschinen ist die Formfüllung mit hochviskosen Schmelzen wie hochgefüllte Thermoplaste. Aufgrund der Zähigkeit des Materials, der raschen Abkühlung der Schmelze und den geringen Fließquerschnitten gibt es Limitierungen bei den Fließweglängen und somit auch bei den äußeren Bauteilabmessungen von BPP oder anderen Formteilen. Die hohe Viskosität wird anhand HKR-Messdaten in Kapitel 5.2.1 deutlich.

Diese Herausforderung kann heutzutage mit variothermer Temperiertechnik gelöst werden, wobei das Werkzeug, insbesondere die Kavität mehrere Temperaturstufen durchläuft. Während des Einspritzvorgangs wird ein hohes Temperaturniveau für eine begünstigende Formfüllung ausgewählt. Zum Entformen wird die Kavität nach der Füllung so schnell wie möglich abgekühlt [JM04]. Im einfachsten Fall lässt sich diese Technik mit Wasser- oder Öltemperierungen bei Nutzung zweier Temperierkreise ermöglichen. Der Medientvorlauf zum Werkzeug wird hierbei durch ein Ventil geschaltet. Weitere Anforderungen beziehen sich auf die Plastifiziereinheit einer SGM. Die Verarbeitung hochgefüllter Thermoplaste wird häufig durch eine Erhöhung der Zylindertemperatur und der Dynamik des Einspritzantriebes z. B. durch Speichertechnik realisiert. Die hohen Temperatur- und Druckbelastungen verursachen für die Plastifiziereinheit deutlich höhere Kosten. Je nach Geometrie des Formteils kann durch den Verarbeitung- und Fließprozess eine Orientierung der Moleküle und auch der Füllstoffe vorgenommen werden. Bei plattenförmigen Formteilen wie z. B. den BPP ist die Fließausrichtung jedoch orthogonal zu der Richtung, die vorzugsweise für die Montage in einem BZ-Stack gewählt wird. Der Einfluss auf das Produkt BPP ist somit negativ zu bewerten [AO+11], [Ka08].

Die Art und Wahl des Angusses kann einen Einfluss darauf nehmen. Der geringe Nachbearbeitungsaufwand ist in diesem Beispiel bisher ebenfalls nur bedingt gegeben. Die Anreicherung von Polymer in den randnahen Bereichen und von Füllstoffen im Kern des Formteils führt zu einer isolierenden Schicht, welche die Kontaktierung mehrerer Komponenten untereinander behindert. Mit Beginn der Randschichtbildung werden die Füllstoffe durch die schmelzeflüssige Seele

weiter entlang der Strömungsrichtung transportiert, wodurch sich nach abgeschlossenem Abkühlvorgang außen eine geringere Füllstoffkonzentration als in Mitte des Formteils einstellt [FM+11]. Nach aktuellem Stand der Technik werden Oberflächen von BPP nachträglich mechanisch mit verschiedenen Verfahren behandelt [Kr08]. Es ergibt sich eine deutliche Reduktion des Kontaktwiderstandes bei der Montage. Feine Strukturen und scharfe Umlenkungen können außerdem dazu führen, dass Trennungsvorgänge zwischen Polymer und Füllstoffen während des Füllvorgangs stattfinden. Eine negative Beeinflussung der Formteihomogenität geht damit einher. Die Zykluszeiten für das Spritzgießen (30-60 s.) von BPP liegen deutlich unter denen der Pressverfahren [Cu07].

### **2.6.2. Spritzprägen (ICM)**

Spritzprägen (engl. Injection Compression Moulding) ist eine Weiterentwicklung des Spritzgießprozesses. Die Maschine unterscheidet sich nicht in ihren eingesetzten Komponenten. Lediglich die Anforderungen an das Werkzeug und die Maschinensteuerung sind anders definiert. Beim Spritzprägeprozess wird ebenfalls Schmelze in einer Plastifiziereinheit bereitgestellt. Der erste Unterschied gegenüber dem Spritzgießverfahren liegt in der Einspritzphase. Das Einspritzen wird bei nicht vollständig geschlossenem Werkzeug durchgeführt. Die Schmelze kann somit leichter die Kavität durchströmen. Die Nachdruckphase, beim Spritzprägen „Prägephase“ genannt, wird dann durch vollständiges Schließen des Werkzeuges umgesetzt, wodurch die Schmelze in der Kavität vollständig ausgeformt wird. Sie kann erst beginnen, wenn entweder eine eingesetzte Verschlussdüse geschlossen wurde (mechanisches Versiegeln) oder wenn der Anguss eingefroren ist (thermisches Versiegeln) [JM04].

Es werden drei verschiedene Prägeverfahren unterschieden, bei denen die Schließkraft durch verschiedene Mechanismen erzeugt wird. Eine Standardmethode ist das Prägen über vollständiges Schließen der Schließeinheit. Eine Abwandlung dieser Vorgehensweise ist das werkzeuggesteuerte Prägen, wobei bewegliche Werkzeugplatten den Prägevorgang durchführen. Sind nur geringe Prägehübe gewünscht, kann auch die Werkzeugatmung<sup>21</sup> ausgenutzt werden [JM04].

Bezogen auf die Verarbeitung hochgefüllter Compounds ist auch das Spritzprägen in Kombination mit dem Compoundieren ein Zweistufenprozess. Die Arbeitsweise der Spritzprägemaschine ist vergleichbar produktiv mit den konventionellen Spritzgießmaschinen. Durch das nahezu drucklose Einspritzen in ein teilgeöffnetes Werkzeug verliert die Fließfähigkeit des Compounds an Priorität, da keine langen Fließwege mit engen Fließkanalquerschnitten durchströmt werden müssen. Dies bevorteilt das Verfahren in der Realisierung größerer Produkte bei geringem Druckverlust bzw. Strömungswiderstand [Ka08]. Ein weiterer Vorteil lässt sich in der gleichmäßigen Beaufschlagung der Prägekraft auf die Schmelze bzw. auf das sich ausformende Formteil erkennen. Die gleichmäßige

---

<sup>21</sup> Summe aller Verformungen aufgrund der Druckbelastungen während der Formteildbildung in einer Kavität.

Druckverteilung begünstigt homogene Produkteigenschaften, da sich nahezu jede Zone des Formteils den gleichen Drucklasten unterzieht [TL+10].

Aufgrund der hohen Abkühlrate des hochgefüllten Compounds besteht jedoch eine sehr hohe Anforderung an die Maschinendynamik und –antriebstechnik. Damit die eingespritzte Schmelze nicht zu stark abkühlt, müssen Einspritz- und Prägehub teilweise überlappend ablaufen. Hierzu muss die Maschine über eine hochauflösende Messtechnik und eine schnell ansprechbare Aktorik verfügen, um auch bei kurzen Einspritzzeiten den Prägehub zur richtigen Zeit starten zu können. Verfügt die Maschine nicht über die beschriebene Dynamik, kühlt die unkomprimierte Schmelze für eine nachfolgende Formgebung zu stark ab [Fo06]. Ist dies der Fall, kann die Schmelze durch vollständiges Schließen der Werkzeughälften nicht mehr geformt werden. Das Formteil wird dann so stark beschädigt, dass es unbrauchbar wird. Verglichen zu Spritzgießmaschinen kann die Maschinengröße beim Spritzprägen etwas geringer gewählt werden. Die niedrigeren Einspritzdrücke reduzieren die Anforderung an die Plastifiziereinheit und gleichzeitig an die Schließeinheit, da die erforderlichen Zuhaltekräfte einen linearen Zusammenhang zum Einspritzdruck aufweisen. In der einschlägigen Literatur werden häufig bessere elektrische Leitwerte als beim Spritzgießverfahren genannt. Mögliche Gründe sind der schonende Einspritzvorgang, der evtl. Segregationsvorgänge<sup>22</sup> zwischen Matrix und Füllstoff reduziert und die gleichmäßige Aufbringung der Prägekraft [Ka08].

Beim Spritzgießen hingegen liegt im Verlauf vom Anschnitt bis zum Ende des Fließweges ein Druckgefälle vor, das Einfluss auf Dichte und andere Eigenschaften nehmen kann. Die bereits angesprochene abweichende Anforderung an das Werkzeug liegt hauptsächlich an den Tauchkanten, die eine Füllung auch im nicht vollständig geschlossenen Zustand ermöglichen. Die Tauchkanten sind als Verschleißteil in Spritzprägewerkzeugen zu betrachten, das durch die eher abrasiv wirkenden Compound-Granulate zu Qualitäts- und Robustheitsproblemen im Prozess führen kann. Auch die Wärmeausdehnung macht den Einsatz von Tauchkanten zu einem schwer beherrschbaren Prozess [MM99]. Wie beim Spritzgießen ist eine nachträgliche Bearbeitung der Oberflächen erforderlich, um die elektrischen Eigenschaften zu ihren Zielwerten hin zu optimieren. Die Reproduzier- und Automatisierbarkeit ist beim Spritzprägen in gleicher Art und Weise wie beim Spritzgießen gegeben.

### **2.6.3. Spritzgießcompounder (IMC)**

Unter Spritzgießcompoundern wird eine Produktionszelle verstanden, bei der das Compoundieren und Spritzgießen in einem Maschinenkonzept integriert wurde [Ko07], [EH+08]. Aufgrund der Zusammenlegung dieser beiden Prozesse ergeben sich anwendungsspezifisch neue Vor- und Nachteile. Anders als die bisher vorgestellten Verfahren, ist der Spritzgießcompounder (Injection Moulding Compound) ein Einstufenprozess zur Erzeugung von Formteilen aus mehreren Kunststoffen und Füllstoffen. Der Compounder selbst wird dabei oft als Doppelschneckenextruder

---

<sup>22</sup> Entmischungsvorgang verschiedener Phasen. Hier Matrix und Füllstoff.

ausgeführt, um eine hochwertige Materialaufbereitung ermöglichen zu können. Da die Extrusion kontinuierlich arbeitet, das Spritzgießen jedoch zyklisch Formteile produziert, ist eine Kopplung dieser beiden Systeme nicht trivial. Zur Pufferung werden an dieser Stelle verschiedene Ausführungen für Schmelzespeicher eingesetzt [SB+05], [Ko07]. Bei Kolbeneinspritzeinheiten gibt es Bestrebungen, das FiFo-Prinzip zu integrieren. FiFo bedeutet „First in First out“ und beschreibt Speichersysteme, bei denen die zuerst eingeströmte Schmelze aus dem Extruder auch zuerst wieder den Speicher verlässt [Jo04]. Ein Einsatz dieser Speichersysteme in Spritzgießcompoundern ist bislang nicht bekannt [Ka08]. Abbildung 11 zeigt den schematischen Aufbau eines Spritzgießcompounders. Die Trichter A und B ermöglichen die Hinzugabe mehrerer Komponenten, im einfachsten Fall ein thermoplastischer Kunststoff und ein Füllstoff. In einem Doppelschneckenextruder wird anhand der Scherwirkung ein homogenes Extrudat erzeugt, das zunächst in einen Zwischenspeicher gelangt. Dieser Speicher ermöglicht die Realisation des FiFo-Prinzips. Vom Zwischenspeicher aus, wird das homogenisierte Compound in den Hauptzylinder geleitet und von dort aus in die Kavität eingespritzt.

Nach dem Stand der Technik ist die Kopplung der beiden Systeme nicht optimal gelöst, da Leckagen im System zu beobachten sind. Dieses Problem ist bei jeder Art von Kolbeneinspritzeinheiten bekannt und nach wie vor im Fokus von Forschung und Entwicklung. Im Gegensatz zu den Zweistufenprozessen besteht mit dem IMC eine größere Flexibilität in der Rezeptur, da Mischungsverhältnisse selbst beeinflusst werden können. Die gewonnene Flexibilität erfordert jedoch zusätzliche Erfahrung in der Compoundierung. Preislich bietet sich ebenfalls ein Vorzug, da die Beschaffung von Rohkomponenten deutlich günstiger ausfällt als die Anschaffung von bereits gefertigten Compounds [EH+08], [Ka08].

Energetisch betrachtet ist die Verfahrensweise in „einer“ Wärme effizienter als es bei den Zweistufenprozessen der Fall ist. Nach der Compoundierung werden die Granulate zunächst wieder abgekühlt und erst nach der Auslieferung beim Kunden zur Formung eines Formteils im Spritzgießverfahren ein zweites Mal aufgeheizt. Gerade die Verarbeitung hochgefüllter, graphitischer Compounds erfordert sehr hohe Verarbeitungstemperaturen. Es ist daher sicher, dass unterschiedlich stark ausgeprägte Abbauprozesse aufgrund thermischer Belastung stattfinden. PP neigt, wie in Kapitel 4.2.2 dargestellt, zu Kettenverkürzungen aufgrund hoher thermischer Belastungen. Wird mit dem IMC produziert, kann das Material geschont werden [SB+05]. Materialschonung ist jedoch nicht in jedem Fall positiv hinsichtlich der Produkteigenschaften zu bewerten, was im Kapitel 4 erläutert wird.

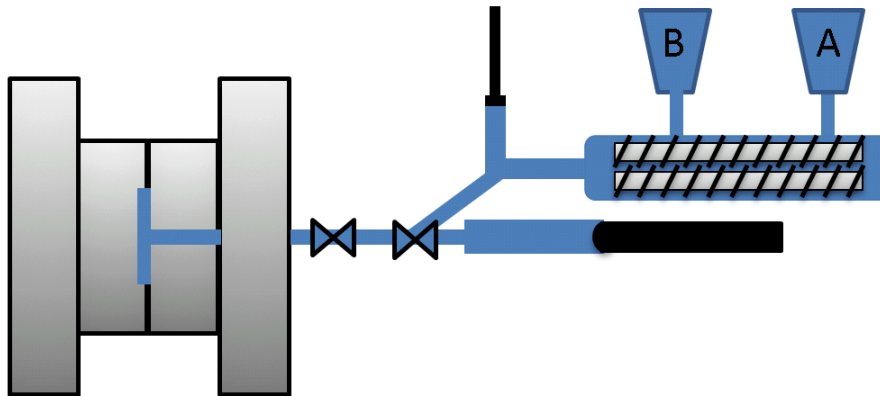


Abbildung 11: Prinzipskizze eines Spritzgießcompounders nach [SB+05]

#### 2.6.4. Mehrkomponentenspritzgießen

Mehrkomponentenspritzgießen beschreibt ein Sonderverfahren des Spritzgießens, wobei entweder zwei oder mehrere Kunststoffe bzw. Komponenten nacheinander oder ineinander spritzgegossen werden. Mehrere Kunststoffe nacheinander zu verarbeiten bietet größere Möglichkeiten bzgl. der Designfreiheit bei der Nutzung unterschiedlicher Farben. Mit Komponenten sind i.d.R. Einlegeteile in der Kavität gemeint. Mit diesem Verfahren lassen sich metallische Einleger mit Kunststoffen verbinden wie Gewindeeinsätze, die formschlüssig mit Kunststoff umspritzt werden. Hierbei wird der Prozess des Gewindeschneidens umgangen und steigert die Güte der Schraubverbindung. Zusätzlich gibt es Techniken, die einen schichtartigen Aufbau von Spritzgießformteilen ermöglichen. Hierbei werden im Sandwich-Verfahren unterschiedliche Komponenten sequentiell in bestimmten zeitlichen Abfolgen einer Düse bereitgestellt und mit dem Einspritzkolben bzw. Schnecke in das Werkzeug eingespritzt.

Der Nutzen liegt in der Verarbeitung von Regranulaten zur Ressourcenschonung oder zur Leichtbaukonstruktion durch sequentielles Umschalten auf Gas. Regranulate können bei Zweikomponenten-Verfahren als innere, nicht sichtbare Komponente eingesetzt werden. Nutzt man Gas als zweite Komponente, können sehr leichte Bauteile produziert werden. Viele Verfahrensmerkmale, die bereits im Abschnitt Standard-Spritzgießen beschrieben wurden, haben nach wie vor im Bezug zu hochgefüllten Kunststoffen ihre Gültigkeit. Durch die Möglichkeit in mehreren Schritten den Spritzgießprozess durchzuführen, ergeben sich jedoch einige Unterscheidungsmerkmale. Zunächst ist der Zwei- oder Mehrkomponenten-Spritzgießprozess in die Kategorie Zweistufenprozess wie oben beschrieben, einzugliedern.

Bei einer detaillierten Betrachtung der BPP gibt es zonenabhängige Anforderungen an das Produkt. Das Flow-Field, das i.d.R. im inneren Bereich der Außenflächen positioniert ist, definiert andere Anforderungen als die äußeren Bereiche, die z. B. die Lagerung im BPP-Stapel ermöglichen. Diese Trennung von Zonen ermöglicht eine größere Variabilität und Eigenschaftsanpassung auf den Anforderungskatalog [MW+11]. Im Fall der BPP ist somit eine Einsparung des Compound-Materials

möglich, da nur der Kern (Flow-Field) hohe Anforderungen an geringe elektrische Widerstände stellt. Die äußere Struktur kann aus einem konventionellen thermoplastischen Polymer sein, da es gute Isolationseigenschaften aufweist. Die beschriebene Materialeinsparung schlägt sich in den Materialkosten und auch in der Maschinenausstattung nieder. Geringere Schussvolumen begünstigen die Nutzung kleinerer Plastifiziereinheiten. Bei hochgefüllten Thermoplast-Compounds ist dieser Effekt gegenüber konventionellen Thermoplasten verstärkt.

Ein wichtiges Qualitätskriterium der Mehrkomponenten-Formteile ist die Verbundfestigkeit und die Dichtigkeit der Verbindung. Diese ist stark von den in Kontakt stehenden Materialien und von der Kontaktgeometrie abhängig. Bei der Nutzung neuartiger Werkstoffverbunde sind daher im Vorfeld der Serienproduktion umfangreiche experimentelle Untersuchungen durchzuführen, die die Eignung verschiedener Verbundpartner verdeutlichen. Auch Schwindungsunterschiede des Werkstoffverbundes können während der Abkühlphase oder im späteren Betrieb durch Temperaturgradienten zu größeren Problemen oder zum Ausfall des Brennstoffzellen-Betriebes führen.

Laufende Entwicklungen in der BPP-Produktion kombinieren den Mehrkomponenten-Spritzgießprozess mit extrudierten Platten aus hochgefülltem Compound. Die konfektionierten Platten aus dem Extrusionsprozess werden anschließend als Einlegekomponente im Mehrkomponenten-Spritzgießprozess genutzt und mit einem zusätzlichen anforderungsspezifischen Material umspritzt [Ka08]. Um den Prozess zu automatisieren ist für das Einlegen und für die Entnahme der Komponenten bzw. Bauteile ein Handlinggerät erforderlich, was mit zusätzlichen Kosten verbunden ist.

## **2.7. Alternative Herstellungsverfahren**

Zu den alternativen Herstellverfahren zählen verschiedene Methoden der Pressverfahren, die nachfolgend näher erläutert und hinsichtlich ihrer Eignung zur Produktion elektrisch leitfähiger Thermoplaste bewertet werden. Das Pressverfahren (engl. Compression Moulding CM) eignet sich zur Herstellung von Formteilen aus Duro- sowie Thermoplasten. Zur Verarbeitung der thermoplastischen Compounds ist zunächst der Aufheizvorgang bis zur erforderlichen Verarbeitungstemperatur notwendig. Anschließend wird die aufgewärmte Compound-Masse einer Pressform zugeführt und unter hohem Druck gepresst. Wie beim Spritzgießen und Spritzprägen erfolgt nach dem Ausformen eine Abkühlphase, um die notwendige Formstabilität zu erreichen. Das Compound kann in den Formen Pulver, Granulat, Schmelze und mattenförmig zugeführt werden [Cu07]. Die Pressen sind i.d.R. mit hydraulischen Aggregaten ausgestattet, welche die erforderliche Schließ- bzw. Presskraft aufbringen [CH+06], [HP10], [DM+07]. Alternativ können auch mechanische Kniehebelsysteme eingesetzt werden [HP10]. Die Pressverfahren lassen sich bei Ausgrenzung der Compoundherstellung in zwei- oder einstufige Verfahren unterteilen. Beim zweistufigen Prozess werden zunächst plattenförmige Halbzeuge gepresst. Erst nachträglich kann durch Heißprägen, Heißpressen oder

spanende Bearbeitung die endgültige Struktur und Form hergestellt werden. Spanende Anschlussprozesse sind bzgl. ihrer Zykluszeit gegenüber den Press- und Prägevarianten nachteilig zu beurteilen. Einfache Strukturen hingegen lassen sich gleich beim einstufigen Pressvorgang erzeugen. Neben einer hohen Flexibilität durch schnelle Werkzeugwechsel gibt es technologische und wirtschaftliche Nachteile. Pressverfahren sind i.d.R. nur begrenzt automatisiert, auch wenn die Möglichkeit eines hohen Automatisierungsgrades besteht. Wirtschaftlich kommen die Pressverfahren gegenüber den Spritzgießverfahren durch höhere Zykluszeiten in Rückstand [Cu07]. Zusätzlich ist je nach Gestalt des Formteils der Nachbearbeitungsaufwand beim Pressen deutlich höher als beim Spritzgießen. Bohrungen können nur schlecht abgebildet werden [Ka08]. Die Investitions- und Werkzeugkosten sind hingegen positiv zu bewerten.

### **2.7.1. Pulver-Pressen**

Das einfachste Verfahren bzgl. der Maschinenausstattung und des Verfahrensablaufes ist das Pulver-Pressen bzw. das Compound-Pulver-Pressen. Beim Pulver-Pressen wird eine Thermoplast- und Füllstoff-Pulvermischung, gewonnen aus einem Mahlvorgang in ein Tauchkantenwerkzeug, wie es bereits beim Verfahren Spritzprägen vorgestellt wurde, übergeben und dort unter hohem Druck gepresst. Das Compound-Pulver wird aus einem gewöhnlichen Compoundierprozess gewonnen, weshalb eine gute Homogenität im Compound bereits vor dem Mahlprozess vorliegt. Das gemahlene Compound wird anschließend als Pulver in gleicher Weise wie beim Pulver-Pressen verarbeitet [Ka08]. Vorteilhaft zeigt sich die Ausprägung der elektrischen Eigenschaften bei beiden Pressverfahren gegenüber den Spritzgießverfahren, ebenso wie die höhere Planparallelität aufgrund nicht vorhandener Druckverluste im Werkzeug. Die größere Unabhängigkeit bzgl. der Fließeigenschaften ermöglicht zusätzlich größere Bauteile als beim Spritzgießen. Die gute Maßhaltigkeit ist ebenfalls ein positiver Aspekt der Pressverfahren.

Unter den genannten Verfahren hebt sich das Compound-Pulver-Pressen durch ein ausgewogeneres Eigenschaftsprofil ab. Durch die bessere Homogenität des Compounds und folglich auch des Pulvers, kann eine geschlossenere Oberflächenstruktur ausgebildet werden, womit auch die H<sub>2</sub>-Permeabilität deutlich abnimmt. Für die Referenzanwendung BPP sind diese Eigenschaften besonders vorteilhaft. Negative Aspekte sind die realisierbaren mechanischen Eigenschaften, Durchbrüche bzw. Bohrungen sowie die Wirtschaftlichkeit der Verfahren. Zykluszeiten größer zehn Minuten werden von *Cunningham et al.* beschrieben [CB07].

### **2.7.2. Strangablegeverfahren (ECM)**

Das Strangablegeverfahren (engl. Extrusion Compression Moulding ECM) bietet gegenüber den üblichen Pressverfahren Möglichkeiten der Zykluszeitreduzierung. Es handelt sich nicht um ein reines Pressverfahren, sondern um eine Kombination aus Extrusion und Pressen. Zur Schmelzebereitstellung mittels Extrusion stehen verschiedene Extrudier bzw. Compoundieranlagen wie z. B.



Doppelschneckenextruder zur Verfügung. Die extrudierten Vollstränge werden im Werkzeug abgelegt und gepresst. Die eingesetzten Werkzeuge sind zusätzlich mit Tauchkanten ausgestattet. Es ist darüber hinaus auch denkbar, die Plastifiziereinheit einer Spritzgießmaschine zur Schmelzestrang-Bereitstellung zu nutzen [JM04]. Hierbei muss beachtet werden, dass die Plastifiziereinheit im Falle des Direktcompoundierens, mit ausreichender Misch- und Homogenisierleistung ausgestattet ist. Dies ist i.d.R. über die Gestalt der Schnecke einzustellen. Die meisten Informationen wurden von *Kaiser* erarbeitet, der eine geringe H<sub>2</sub>-Permeation und ähnlich gute elektrische Eigenschaften dokumentiert [Ka08]. Zusätzlich beschreibt er die Realisierung erforderlicher Maßgenauigkeiten und robuste Prozesseigenschaften. Automatisierte und kombinierte Verfahren sind nicht bekannt, jedoch in Zukunft denkbar. Zuletzt nimmt der Einfluss der Fließfähigkeit des Compounds beim ECM zu, womit begrenzende Auswirkungen auf mögliche Füllgehalte und Formteilgrößen zu erwarten sind. An hochgefüllten PP-Graphit-Ruß- und PP-Graphit-CNT-Compounds wurde in eigenen Versuchen jedoch ein rasches Abkühlverhalten festgestellt. Ein sequentielles Strangablegen und anschließendem Pressen ist mit diesen Materialien nicht vorstellbar. Der extrudierte Strang ist noch bevor er auf einer Fläche aufgetragen werden kann bereits soweit erstarrt, dass er spröde bricht. Die Investitionskosten für dieses Verfahren liegen oberhalb konventioneller Pressen und unterhalb üblicher Spritzgießmaschinen [BM01].

### **2.7.3. Gepresste Laminate**

Eine andere Verfahrenstechnik setzt eine Forschergruppe aus den USA (Virginia Polytechnic Institute and State University) ein, die mit Mitteln des Department of Energy unterstützt werden [HB05], [CB07], [CH+07]. Graphit, Kunststoff, Kohlenstofffasern und Mikroglassfasern werden in Wasser zu einer Suspension vermischt und anschließend wieder entwässert, sodass ein breiähnlicher Zustand des Gemisches entsteht. Die Masse wird anschließend durch Kalandrieren zu Matten weiterverarbeitet was u.a. als Wet-Lay-Material bezeichnet wird. Nach dem Kalandrieren werden die Matten in einem Ofen getrocknet, wobei das Wasser verdampft. Die Fertigung der Matten kann als kontinuierlich laufender Prozess verstanden werden, wobei die Zuführung des Gemisches nicht kontinuierlich stattfindet. Abhängig von der gewünschten mechanischen Festigkeit, können mehrlagige Matten durch den Kalandrierer gezogen werden. Im Anschluss werden die Matten zur Gestaltung gewünschter plattenförmiger Strukturen mit PPS-Graphit- oder PVDF-Graphit-Partikeln benetzt, wobei zunächst nur ein einseitiger Auftrag möglich ist.

Durch den Eintrag von Energie durch eine Strahlungsheizung wird das aufgetragene Material auf Verarbeitungstemperatur des Matrixpolymers erwärmt. Der Materialauftrag ist nun formbar und wird in einem Pressenwerkzeug in Form gebracht, wodurch auch eine stoffliche Verbindung mit den kalandrierten Matten eingegangen werden kann. Ist ein symmetrischer Aufbau der Endprodukte erwünscht, so muss der Prozess erneut für die zweite Seite einer Platte wiederholt werden [CB07]. Die entstehenden Platten zeichnen sich durch eine sehr gute mechanische Festigkeit aus, wobei dieses

Kriterium bei konventionell gepressten Platten besonders negativ in Erscheinung tritt. Durch die Laminatstruktur ergibt sich eine geringe  $H_2$ -Permeabilität. Im Gebrauch besteht die Gefahr der Delamination<sup>23</sup> [CH+07]. Unter wirtschaftlichen Bewertungspunkten gibt es großes Potential, die Zykluszeiten zu reduzieren. Eine fehlende Automatisierung macht das Verfahren gegenüber dem Spritzgießen äußerst unproduktiv. Erste Ansätze für eine mögliche Automatisierung wurden von *Cunningham* et al. vorgeschlagen, jedoch noch nicht umgesetzt. Nach aktuellem Stand ist die Zykluszeit bei Handarbeit mit bis zu 10 Minuten zu beziffern. Die Füllstoffanteile liegen bei den vorgestellten Arbeiten deutlich unter den eigenen Zielgrößen, weshalb die Übertragbarkeit fraglich ist.

## 2.8. Temperiertechnologien für Spritzgießwerkzeuge

### 2.8.1. Kontinuierliche Werkzeugtemperierung

Zum Ausformen und Abkühlen von Formteilen ist beim Spritzgießen der Einsatz von Temperier- und Kühlgeräten zur Temperaturregelung des Werkzeuges notwendig. Die unterschiedlichen Temperiertechnologien lassen sich in kontinuierliche und dynamische Verfahren unterteilen. Die kontinuierliche bzw. isotherme Temperierung von Spritzgießwerkzeugen ist die konventionelle und einfachste Methode. In der Praxis werden hierzu Wasser- oder Öltemperiergeräte eingesetzt, die eine konstant geregelte Temperatur im Temperierkreislauf und damit auch in der Kavität bereitstellen. Im einfachen Regelprinzip ist der Tank des Gerätes mit einer Heizung und Kühlung ausgestattet. Detektiert der Temperaturfühler, i.d.R. Thermoelemente oder Pt-100-Sensoren, eine zu hohe Temperatur, erhält die Steuerung diese Information und öffnet ein Magnetventil, das den Kühlkreislauf freigibt [GL06a], [Ot06]. Dieser Zustand bleibt so lange erhalten, bis die Temperatur wieder bis auf den Sollwert abgekühlt ist. Ziel bei der kontinuierlichen Temperierung ist eine möglichst gleichbleibende Temperatur in den wandnahen Bereichen der Kavität.

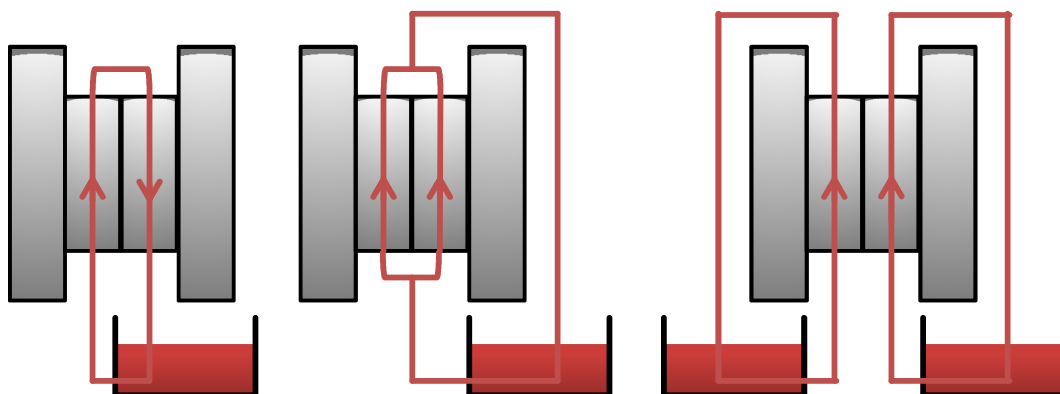


Abbildung 12: Verschiedene Verschaltungsmöglichkeiten eines Spritzgießwerkzeuges

Der Einspritz- und Abkühlvorgang stellen unterschiedliche Anforderungen an die Temperierung, die nachfolgend erläutert werden. Während des Einspritzens wird durch eine höhere Temperatur im Werkzeug die Fließfähigkeit, Formfüllung und Abformung feiner Strukturen gesteigert, da die

<sup>23</sup> Beschreibt das Ablösen von Schichten in Verbundsystemen.

Temperaturdifferenz zwischen Schmelze und Werkzeugwand kleiner wird [Ma08b]. Nachteilig steht den Vorteilen eine erhöhte Entformungstemperatur gegenüber. Umgekehrt ist die Fließfähigkeit durch kältere Werkzeugwände reduziert und die Entformungstemperatur liegt niedriger. Um bei größeren oder komplex aufgebauten Werkzeugen eine möglichst homogene Temperaturverteilung zu ermöglichen, besteht die Option der Mehrkreistemperierung (siehe Abbildung 12 rechts). So kann bei einem Werkzeug mit zwei Werkzeughälften jede Seite separat temperiert werden, was bei der Einkreistemperierung nicht möglich ist. Die Länge eines Kühlkreislaufes von Ein- bis Austritt des Werkzeuges wird durch den Einsatz der Mehrkreistemperierung reduziert und führt zu einer verbesserten Temperaturhomogenität. Weiterhin wird zwischen Serien- (siehe Abbildung 12 links) und Parallelschaltung (siehe Abbildung 12 Mitte) bei der Nutzung mehrteiliger Verbraucher wie Spritzgießwerkzeuge (min. zwei Teile) unterschieden. Bei der Serienschaltung wird der komplette Volumenstrom dem ersten Teil des Verbrauchers bereitgestellt. Nach vollständiger Durchströmung wird der Volumenstrom an das zweite Teil weitergeleitet. Die dabei entstehende Temperaturdifferenz des Mediums zwischen dem ersten und letzten Verbraucher kann zu groß werden [Wa03]. Alternativ kann die Parallelschaltung genutzt werden, wobei der gesamte Volumenstrom auf die Verbraucher aufgeteilt wird. Die Vorlauftemperatur ist in diesem Fall bei allen Verbrauchern nahezu identisch, jedoch ist die Durchflussmengenregelung eine Herausforderung, um gleichmäßig temperieren zu können. Durch die Nutzung mehrerer Kanäle, wie es bei der Parallelschaltung der Fall ist, vermindert sich der Druckverlust und somit auch die erforderliche Förderleistung der Pumpe [GL06a]. Bei diesem Aufbau, abhängig von den Anforderungen an die Temperaturhöhe, besteht die Möglichkeit, zwischen Wasser- bzw. Druckwassergeräten oder Ölgeräten zu wählen. Bei Temperaturen unterhalb 90 °C wird überwiegend Wasser als Temperiermedium genutzt.

In höheren Temperaturbereichen werden häufiger Ölgeräte eingesetzt, da das Problem der Dampfbildung erst bei höheren Temperaturen auftritt. Der Markt bietet jedoch auch Druckwassergeräte, womit der Betrieb bis zu 160 °C oder gar 200 °C möglich ist [GL06a], [Pi06]. Die Anforderungen an Ventile, Rohrleitungen und Sicherheitsmaßnahmen steigen jedoch drastisch, was zu höheren Kosten führt. Die höhere Wärmekapazität des Wassers (4,22 J/(g·K) bei 100 °C und 1,0132 bar) gegenüber Öl (2,1-2,3 J/(g·K) bei 100 °C) ermöglicht jedoch auch bei hohen Temperaturen eine schnellere Abfuhr der Wärme aus dem Formteil [Wa06], [Pi06].

### **2.8.2. Dynamische Werkzeugtemperierung**

Der prinzipielle Unterschied der dynamischen bzw. variothermen Werkzeugtemperierung gegenüber der kontinuierlichen besteht in einer Umschaltmöglichkeit der beiden Temperierkreise, womit ein wichtiger Freiheitsgrad geschaffen werden kann. Das oben angesprochene Problem der Kompromissfindung entfällt, da z. B. bei der Temperierung mit flüssigen Medien ein Heiß- und ein Kaltkreislauf in einer Umschalteinheit separat zum Werkzeug geführt werden kann. Abhängig von der Schaltstellung der Ventile, wird der Vorlauf zum Werkzeug zwischen heiß und kalt gewechselt. Nach

dem Entformen bis zum Einspritzvorgang wird daher der Heißkreislauf für das Werkzeug genutzt. Im weiteren Prozessverlauf wird nach dem Einspritzvorgang der Kaltkreislauf genutzt, um dem Formteil Wärme zu entziehen und es formstabil entformen zu können. Um die Aufheiz- und Abkühlzeiten in tolerierbaren Grenzen zu halten, ist es zum einen wichtig, den Temperierkreislauf so klein wie möglich zu halten und zum anderen, bei größeren Werkzeugen eine Trennung in mehrere Kreise vorzusehen. Abbildung 13 zeigt eine Prinzipdarstellung für eine Zweikreistemperierung mit flüssigen Medien. Diese Technik wurde in dieser Arbeit für die Herstellung von BPP auf einer Standardmaschine eingesetzt.

Wie bei der kontinuierlichen Temperierung werden z. B. flüssige Medien wie Wasser oder Öl genutzt, um das Werkzeug aufzuheizen bzw. abzukühlen. Damit die auszutauschende Wärmemenge möglichst klein gehalten wird, wird die Temperierung in zwei voneinander unabhängige Kreise aufgeteilt. Der Werkzeugrahmen wird i.d.R. konstant temperiert. Der bestenfalls vom äußeren Rahmen thermisch isolierte Kavitätsbereich wird dann dynamisch temperiert [BS06]. Für den Kavitätsbereich wurden in den vergangenen Jahren unterschiedliche Temperiermethoden entwickelt, die alle zum Ziel haben, die Zykluszeit zu reduzieren. Zu den Entwicklungen gehören z. B. Widerstandsheizelemente, womit eine Temperaturerhöhung im Vergleich zur Grundtemperierung von ca. 50 K möglich ist. Das beschriebene Beispiel sorgt für Zykluszeiten zwischen zwei und drei Minuten [MS00]. Die induktive Erwärmung ist eine weitere Alternative, die sich durch hohe erreichbare Temperaturdifferenzen und hohe Aufheizgeschwindigkeiten auszeichnet [Zü11]. Weitere Optimierungen hinsichtlich der Zykluszeit können durch den Einsatz verschieden leitfähiger Werkzeug-Werkstoffe und durch den Einsatz kavitätsnaher Heizkeramiken ermöglicht werden [Wa03], [GP+08]. Die zuvor beschriebenen Methoden mittels Flüssigkeitstemperierung sind aufgrund der schlechten Wärmeübertragungsverhältnisse weitaus weniger dynamisch. Zykluszeiten im Bereich größer fünf Minuten sind üblich [Wa03], [BS06].

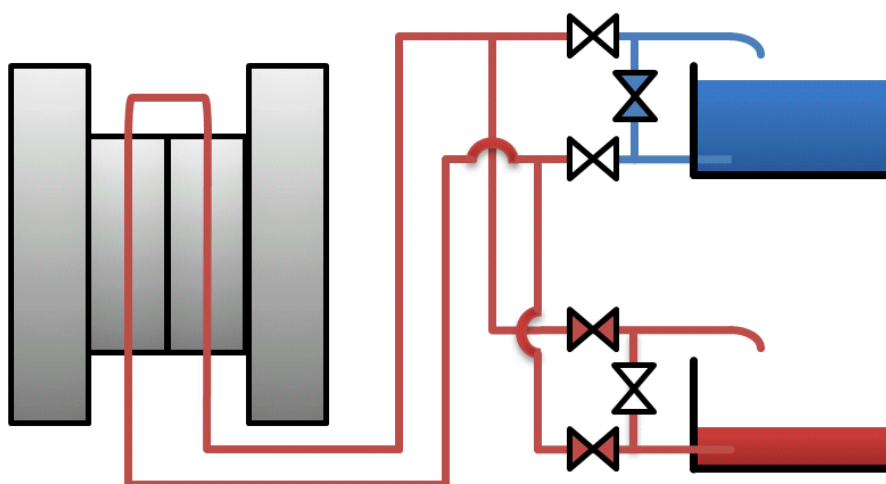


Abbildung 13: Prinzipdarstellung der Zweikreislauf-Temperierung nach [Ma08b]

Weitere Sonderverfahren können größtenteils in die Gruppe der direkten Erwärmung der Kavität gefasst werden, wobei kein Wärmetransport vom Werkzeuginneren bis zur Kavitätsoberfläche abläuft. Direkte Verfahren wie z. B. Wärmestrahlung oder externe Induktoren beheizen das geöffnete Werkzeug jeweils auf der Kavitätsfläche [BS06], [Zü11]. Standard- oder Serienanwendungen sind mit direkten Verfahren jedoch unbekannt. Für das Spritzgießen hochgefüllter Thermoplaste bietet sich die variotherme Temperierung aus den beschriebenen Unterschieden an.

Das schnelle Abkühlen und Ausbilden von Randschichten aufgrund hoher wärmeleitender Eigenschaften wird durch eine heiße Werkzeugwand unterbunden. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden daher auch Versuchsergebnisse mit variothermer Prozessführung vorgestellt. Gerade bei der Realisierung spritzgegossener BPP auf Standardmaschinen wird ein heißes Werkzeug für die Einspritzphase und ein abgekühltes für den Entformungsvorgang benötigt.

### 3. Versuchsbedingungen

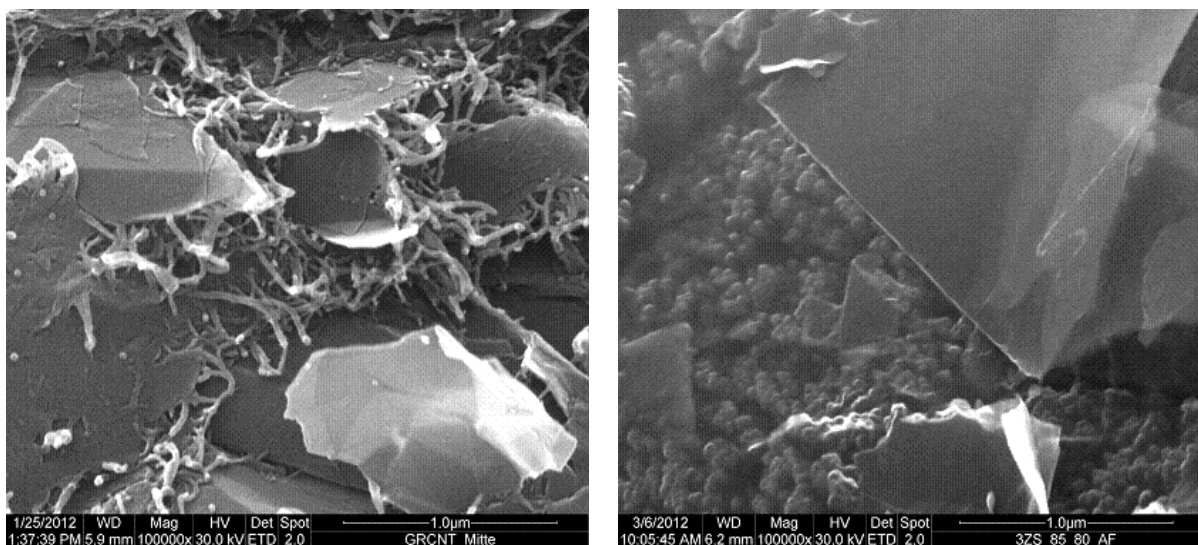
#### 3.1. Verwendete Compounds

Im Fokus der Arbeit stehen insgesamt fünf verschiedene Compounds mit unterschiedlichen Füllstoffen, Füllstoffkombinationen und Füllstoffanteilen. Das Matrixpolymer ist jeweils ein leichtfließendes PP. Graphit ist Bestandteil jedes Compounds und wird durch eine weitere Komponente ergänzt (CNT oder Ruß). Nähere Informationen zu den Produktbezeichnungen der Bestandteile und der genauen Rezeptur können aus Gründen der Geheimhaltung nicht offengelegt werden. Tabelle 4 gibt einen Überblick zu den verschiedenen Compounds. Die Spalten Füllstoff 1 und 2 geben Aufschluss über die im Compoundierprozess eingearbeiteten Füllstoffe.

*Tabelle 4: Beschreibung der eingesetzten Compounds*

Nr.	Matrix	Füllstoff 1	Füllstoff 2	Gesamtfüllgrad
	[-]	[-]	[-]	[% Vol. / % Gew.]
Mat1	PP	Synt. Graphit	Ruß	65 / 82
Mat2	PP	Synt. Graphit	CNT	65 / 82
Mat3	PP	Synt. Graphit	CNT	49 / 70
Mat4	PP	Synt. Graphit	CNT	38 / 60
Mat5	PP	Synt. Graphit	CNT	30 / 50

Um einen Eindruck über die Morphologie der Compounds zu erhalten werden in Abbildung 14 zwei REM-Aufnahmen dargestellt. Die Aufnahmen sind anhand spritzgegossener Formteile entstanden, wobei jeweils die Bruchfläche betrachtet wurde.



*Abbildung 14: REM-Aufnahmen (Mat2 links, Mat1 rechts)*

Links ist die Morphologie von Material 2 und rechts die Morphologie von Material 1 sichtbar. Aufgrund der kleinen Betrachtungsausschnitte sind die sichtbaren Anordnungen der Füllstoffe nicht repräsentativ. Die Darstellung ermöglicht jedoch einen Eindruck über die Unterschiede aufgrund des Wechsels des Sekundärfüllstoffs. CNT und Rußpartikel sind deutlich zu erkennen.

### **3.2. Verarbeitungsmaschinen**

Für alle experimentellen Untersuchungen wurden Formteile an zwei verschiedenen Spritzgießmaschinen (SGM1 und SGM2) hergestellt. Die Maschinen unterscheiden sich in allen antriebstechnischen und leistungsbezogenen Merkmalen. Aus den folgenden Daten geht hervor, dass es sich bei SGM1 um eine handelsübliche Standardmaschine handelt, die bei vielen Maschinenherstellern im Standardprogramm verfügbar ist. Dem gegenüber steht die SGM2, die nicht nur eine größere Dimension und Schließkraft, sondern auch eine Sonder-Plastifiziereinheit aufweist. 3500 bar Einspritzdruck bei Temperaturen über 400 °C sind eine enorme Herausforderung für die eingesetzten Werkstoffe (z. B. Zylinder der Plastifiziereinheit).

Abhängig vom verwendeten Spritzgießwerkzeug definieren sich die maximale Fließweglänge sowie die Strömungsquerschnitte, die von der Schmelze durchflossen werden müssen. Bei zusätzlicher Auswahl eines Materials definiert sich der Druckverlust für das Füllen der Kavität vollständig. Anhand der SGM1 ist nicht jede Kombination realisierbar, weshalb zeitweise auf die SGM2 ausgewichen wurde. Der höhere Einspritzdruck, die höhere Dynamik sowie höhere Temperaturen bieten weiteres Potential zur Verarbeitung hochgefüllter Thermoplaste zu strukturierten Formteilen. Bis auf das Spritzgießen von strukturierten BPP mit Material 1 wurden alle Formteile an der SGM1 durchgeführt.

SGM1:

- Vollelektrische Antriebstechnik,
- Schließkraft 1800 kN,
- Schneckendurchmesser 40 mm,
- max. Einspritzdruck 2500 bar bei 375 °C,
- max. Schneckenvorlaufgeschwindigkeit 160 mm/s

SGM2:

- Hydraulische Antriebstechnik mit Druckspeichertechnik,
- Schließkraft 5000 kN,
- Schneckendurchmesser 50 mm,
- max. Einspritzdruck 3500 bar bei 420 °C,
- max. Schneckenvorlaufgeschwindigkeit 300 mm/s

### 3.3. Prüfkörper und Werkzeuge

Im Folgenden werden die eingesetzten Prüfkörper und Werkzeuge vorgestellt, die für die experimentellen Untersuchungen und für den Aufbau des Simulationsmodells verwendet werden. Anhand der unstrukturierten Rechteckplatte ( $60 \times 60 \times 2 \text{ mm}^3$ ) wird ein Großteil der experimentellen Untersuchungen, die in Kapitel 4 beschrieben werden, durchgeführt.

Der Vorteil liegt zum einen darin, dass deutlich weniger Material im Vergleich zur BPHP benötigt wird und zum anderen, dass das Prozessfenster und die maschinenseitigen Variationsmöglichkeiten deutlich größer sind. Abbildung 15 zeigt die Abmessungen des Prüfkörpers, der sich zusätzlich sehr gut für die elektrische Charakterisierung eignet.

#### Rechteckplatte $60 \times 60 \times 2 \text{ mm}^3$

Die als Rechteckplatte bezeichnete Kavität ist Bestandteil eines Versuchswerkzeugs mit integriertem Werkzeuginnendrucksensor. Die charakteristische Wanddicke der Kavität für die Rechteckplatte sowie für das Verteilersystem beträgt 2 mm. Im Anschnittbereich wird durch eine Querschnittverringering auf 1,5 mm ein Stau verursacht, der eine gleichmäßige Formfüllung begünstigt. Der Anguss ist ein einfacher Kaltkanal in Stangenform und das Gesamtvolumen der Kavität inkl. des Angusses beträgt ca.  $20 \text{ cm}^3$ .

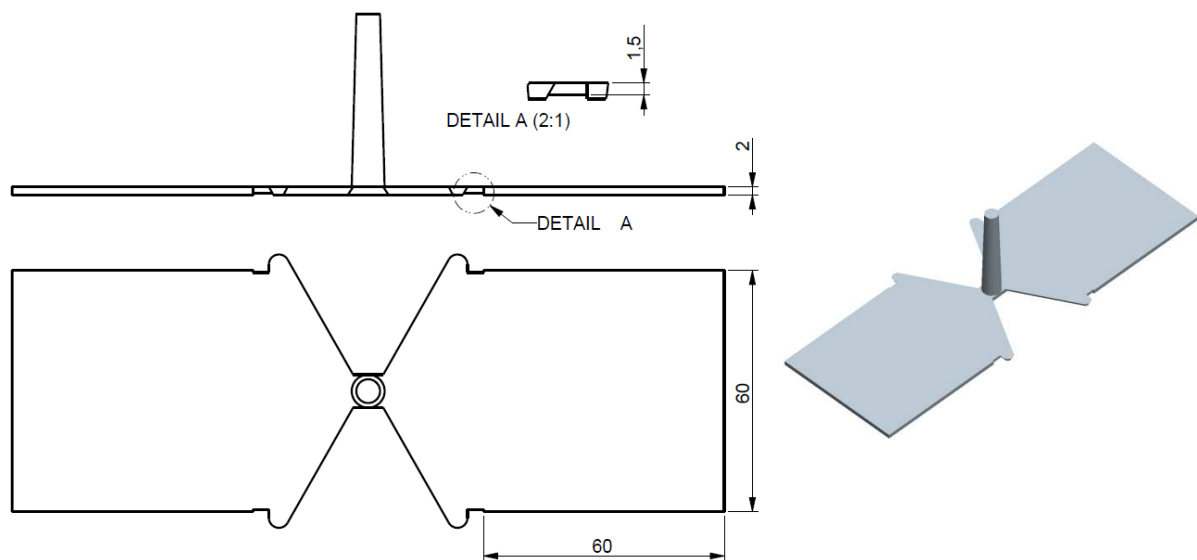


Abbildung 15: Skizze mit Abmessungen des Prüfkörpers "Rechteckplatte  $60 \times 60 \times 2$ "

#### Rechteckplatte $60 \times 40 \times 4 \text{ mm}^3$

Die unstrukturierte Rechteckplatte ( $60 \times 40 \times 4 \text{ mm}^3$ ) wird für den Aufbau des Simulationsmodells eingesetzt. Abbildung 16 stellt die Abmessungen der Rechteckplatte mit 4 mm Wanddicke dar. Diese Kavität kann mit dem gleichen Spritzgießwerkzeug kombiniert werden, sodass auch hier der Werkzeuginnendrucksensor wichtige Informationen liefern kann. Das Wanddickenverhältnis zwischen



dem Formteil und dem Verteilsystem ist gegenüber der dünneren Rechteckplatte unverändert. Das Angussystem ist wie vorher beschrieben identisch und das Formteilvervolumen inkl. Anguss beträgt ca. 24 cm<sup>3</sup>.

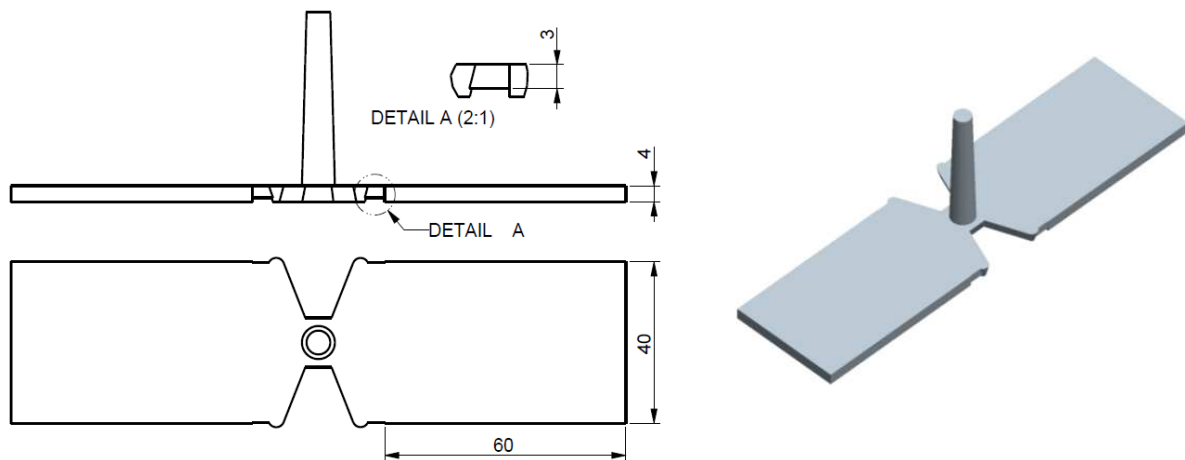


Abbildung 16: Skizze mit Abmessungen des Prüfkörpers "Rechteckplatte 60 x 40 x 4"

### Strukturierte BPHP

Für die eingangs erläuterte Anwendung PEM-BZ verkörpert die BPHP eine Wiederholkomponente. Das Formteil weist komplexe Strömungsquerschnitte aufgrund der Strukturierung auf. Die Funktionen der Strukturen auf der Kühlseite (Abbildung 17 links) sowie auf der Seite des Flowfiels (Abbildung 17 rechts) und weitere Merkmale werden von *Kreuz* detailliert beschrieben. Weiterhin wird die Entwicklung dieser seitdem etablierten Geometrie systematisch erläutert [Kr08]. Weitere Informationen zu BPP, deren Funktion und Auslegung, bis zur Inbetriebnahme werden auch von *Wüster* beschrieben [Wü05].

Die äußeren Abmessungen einer BPHP betragen 137,5 x 62 x 2,9 mm<sup>3</sup>. Die Abbildung verdeutlicht die unterschiedlichen Strömungsquerschnitte. Die dünnste Stelle beträgt 1 mm Wanddicke. Die charakteristische Wanddicke beträgt 3 mm. Das Formteil wird mit einem Heißkanalsystem gespeist und zunächst in einen vorverteilenden Filmanguss geleitet, bevor es über den Anschnitt das Formnest erreicht.

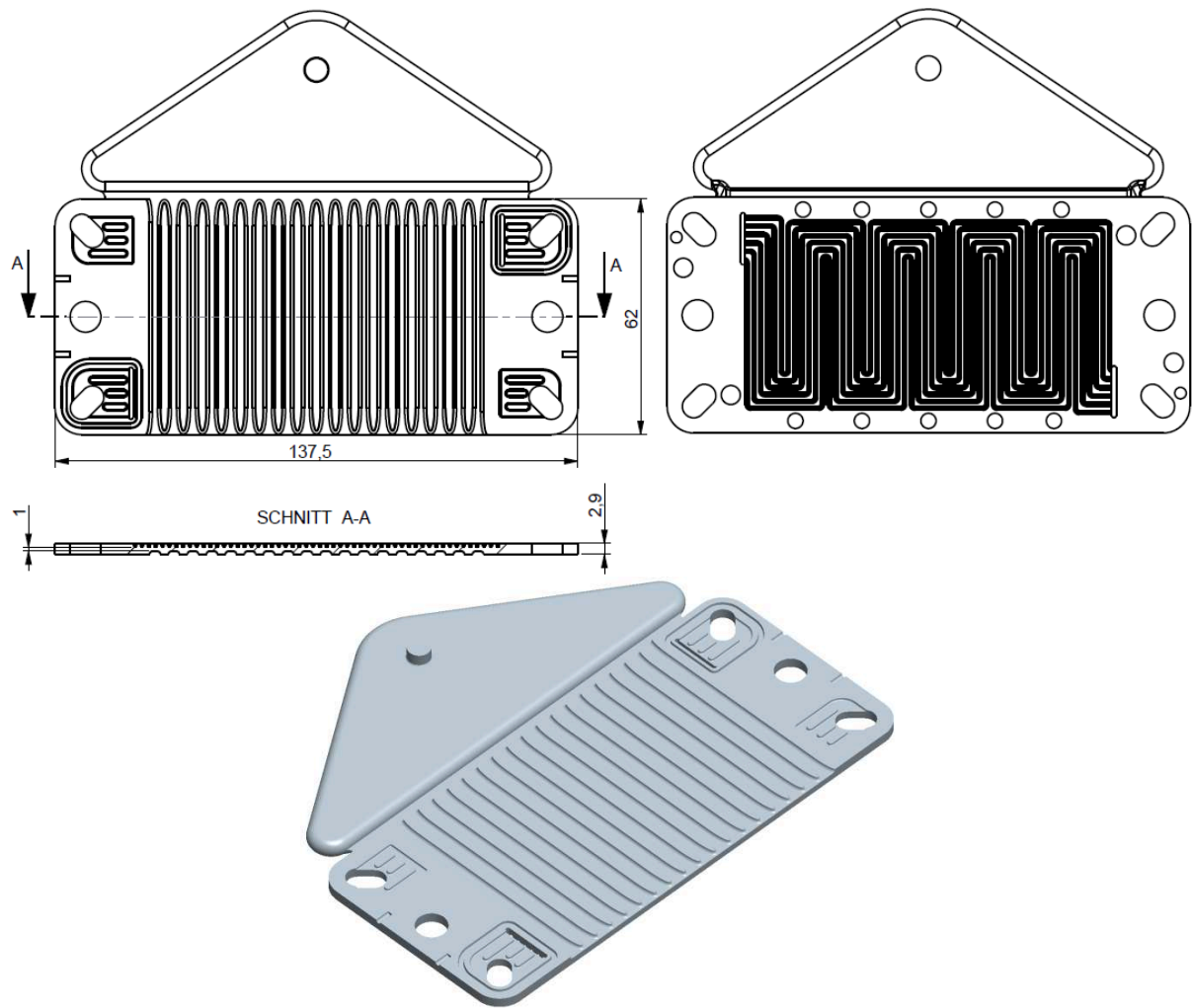


Abbildung 17: Skizze mit Abmessungen des Formteils "BPHP"

### 3.4. Widerstandsmessung

Zur Bewertung der Prozess- und Maschineneinstellungen als Einflussfaktor auf die elektrische Leitfähigkeit des Formteils soll die verwendete Messmethodik vorgestellt werden. Abbildung 18 zeigt schematisch den Messaufbau zur Widerstandsmessung der spritzgegossenen Formteile. In schwarz ist die Probe dargestellt, die eine unstrukturierte oder strukturierte Platte sein kann. Umgeben von zwei in blau dargestellten Gas-Diffusions-Lagen (GDL) und den beiden Messplatten (grau) besteht die Möglichkeit, einen Steuerstrom  $I_{\text{Steuer}}$  auf die Messplatten zu geben und eine Spannung  $U_{\text{Mess1}}$  abzugreifen. Die zwei Messspitzen (orange) sind notwendig um den Materialwiderstand  $R_{\text{Mat}}$  der Probe ohne Beeinflussung durch Kontaktwiderstände  $R_K$  zu messen. Der Widerstand der GDL wird fortlaufend als  $R_{\text{GDL}}$  angegeben.

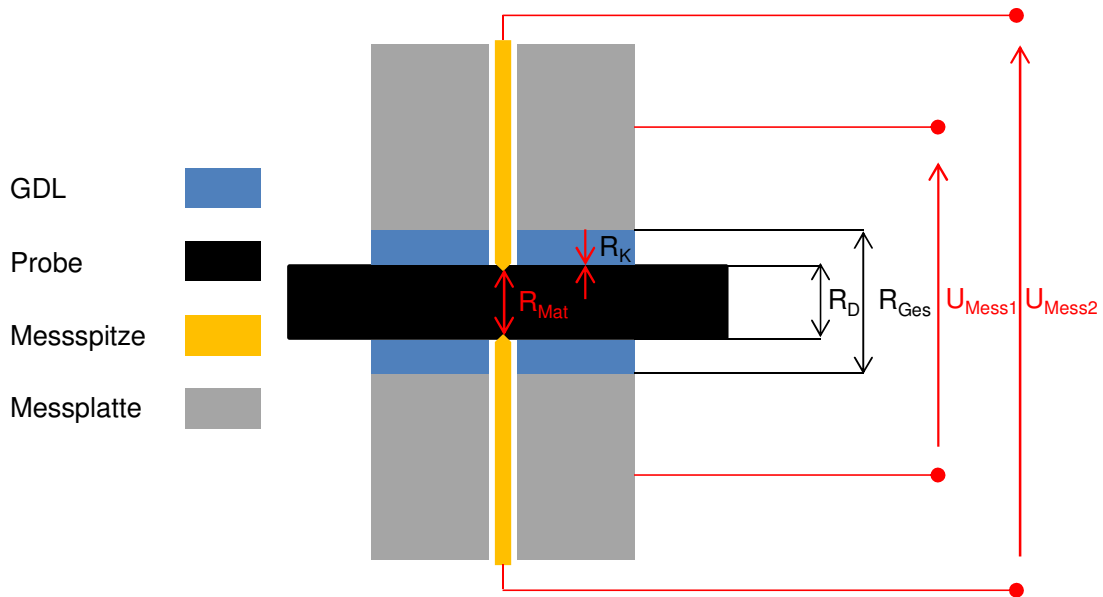


Abbildung 18: Messaufbau Widerstandsmessung

Mit dem Wissen des Widerstandes der GDL (separate Messung oder Herstellerangabe)  $R_{GDL}$  und dem vorgestellten Versuchsaufbau, kann der Gesamt- und Durchgangswiderstand aus der gemessenen Spannung  $U_{Mess1}$  und dem eingestellten Steuerstrom  $I_{Steuer}$  bestimmt werden.

$$R_{Ges} = \frac{U_{Mess1}}{I_{Steuer}} \quad Gl. 3$$

$$R_D = R_{Ges} - 2R_{GDL} \quad Gl. 4$$

Anhand der beiden Messspitzen kann eine zweite, interne Spannung  $U_{Mess2}$  ermittelt werden, die Aufschluss über den Materialwiderstand  $R_{GDL}$  und den Kontaktwiderstand  $R_K$  gibt.

$$R_{Mat} = \frac{U_{Mess2}}{I_{Steuer}} \quad Gl. 5$$

$$R_K = \frac{R_D - R_{Mat}}{2} \quad Gl. 6$$

In den Auswertungen in Kapitel 4 werden zwei verschiedene Widerstände in Betracht gezogen. Für alle Untersuchungen innerhalb des Spritzgießprozesses, wobei unstrukturierte Versuchsplatten hergestellt werden (Kapitel 4.2.1 bis 4.3.6), wird der flächenspezifische Materialwiderstand (Widerstand multipliziert mit der Messfläche) betrachtet. Da nicht die Kontaktierung bewertet wird, sondern nur der Einfluss der Prozessparameter des Spritzgießprozesses auf den Materialwiderstand, reicht dieser Messwert aus. Bei den in Kapitel 4.1 und 4.4 hergestellten BPP spielt die Kontaktierung untereinander eine weitaus größere Rolle, da strukturierte BPHP spritzgegossen wurden. Für das Produkt BPHP ist die Kontaktierung ein wichtiges Kriterium, das nicht vernachlässigt werden darf. In diesem Fall wird der flächenspezifische Durchgangswiderstand (siehe Gl. 4 und 6) zur Auswertung heran gezogen. Beim Durchgangswiderstand ist der Kontaktwiderstand nicht herausgerechnet. Da Studien durchgeführt werden, die konkret den Kontaktwiderstand beeinflussen, bietet sich der Durchgangswiderstand zur Bewertung der elektrischen Eigenschaften von BPHP an.

## 4. Spritzgießen hochgefüllter Thermoplaste

### 4.1. Konditionierungsprozess

Gegenstand der Untersuchung war der Einfluss ausgewählter Granulateigenschaften sowie von Prozessparametern auf die elektrischen Widerstände spritzgegossener NT-BPP. Dabei wurde insbesondere der Einfluss der Granulatform (unterschiedliche L/D-Verhältnisse), des Restfeuchtegehaltes sowie der Granulattemperatur (zum Zeitpunkt des Einfüllens in den Trichter) betrachtet. Die Compoundrezeptur und die Parameter beim Compoundieren blieben dabei konstant. Die verschiedenen Granulatabmessungen wurden über die Variation der Drehzahl und des Abstandes eines Abschlagmessers vor dem Extrusionswerkzeug eingestellt. Zur Untersuchung wurden maschinenseitig die Schneckendrehzahl, der Staudruck und die Zylindertemperatur variiert.

Viele technische Thermoplaste werden mit ausführlichen Verarbeitungshinweisen auf den Markt gebracht. In den Datenblättern sind z. B. die Verarbeitungstemperatur, der tolerierte Restfeuchtegehalt, die Trocknungszeit und auch die Trocknungstemperatur vorgegeben. Bei den eingesetzten Funktions-Compounds sind solche Daten jedoch unbekannt. Die einschlägige Literatur bietet für hochgefüllte, elektrisch leitfähige Compounds nur wenige Referenzen [LS79], [SS76]. Aus diesem Grund wurden für ein PP-Graphit-Ruß-Compound (Material 1) Versuche durchgeführt.

*Tabelle 5: Versuchsplan Konditionierungsprozess*

Nr.	Granulat L/D [-]	Temperatur Düse [°C]	Staudruck [bar]	Drehzahl [1/min]	Temperatur Granulat [°C]
1	2,5	340	50	70	Ohne Vorwärmung
2	1,8	340	50	70	Ohne Vorwärmung
3	2,5	360	50	70	Ohne Vorwärmung
4	1,8	360	50	70	Ohne Vorwärmung
5	1,8	360	50	70	140
6	2,5	360	100	70	Ohne Vorwärmung
7	1,8	360	100	70	Ohne Vorwärmung
8	1,8	360	100	70	140
9	2,5	360	50	140	Ohne Vorwärmung
10	1,8	360	50	140	Ohne Vorwärmung
11	1,8	360	50	140	140

Zunächst wurde Granulat mit unterschiedlichen L/D-Verhältnissen im Compoundierprozess hergestellt, wobei ein Extrusionswerkzeug mit zylindrischen Kanälen von der Schmelze durchströmt wird, das den Durchmesser festlegt. Bei allen Versuchen wurde das Schneckenantriebsmoment

messtechnisch erfasst. Mit diesem Messsignal konnten die Versuchseinstellungen untereinander hinsichtlich des auftretenden Drehmomentes verglichen werden. Änderungen der Versuchsparameter spiegeln sich in dem Signal wieder.

Mit dem Abschlagmesser konnten L/D-Verhältnisse des zylindrischen Granulates von ca. 2,7 (lang) und 1,9 (kurz) bereitgestellt werden. Die Standardabweichung des langen Granulates beträgt 2,05 mm. Das kurze Granulat weist mit 2,11 mm eine ähnliche Standardabweichung auf. Aufgrund dieser großen Streuung, entsteht ein großer Überlappungsbereich von 4,75 mm. In diesem Bereich können gleiche Granulatlängen in beiden Granulattypen gleichermaßen auftreten (Abbildung 19). Eine deutlichere Trennung ist aufgrund des spröde brechenden Materials nach dem Extrusionsprozess bislang nicht möglich, jedoch Bestandteil weiterer Forschungsarbeiten, wobei aktiv der extrudierte Strang gebrochen werden muss. Weitere Versuchseinstellungen sind in Tabelle 5 vollständig aufgeführt. Das Histogramm ist ein Resultat aus manuellen Messungen mit einem Messschieber, wobei die Stichprobe je Material 50 Granulatzylinder umfasste.

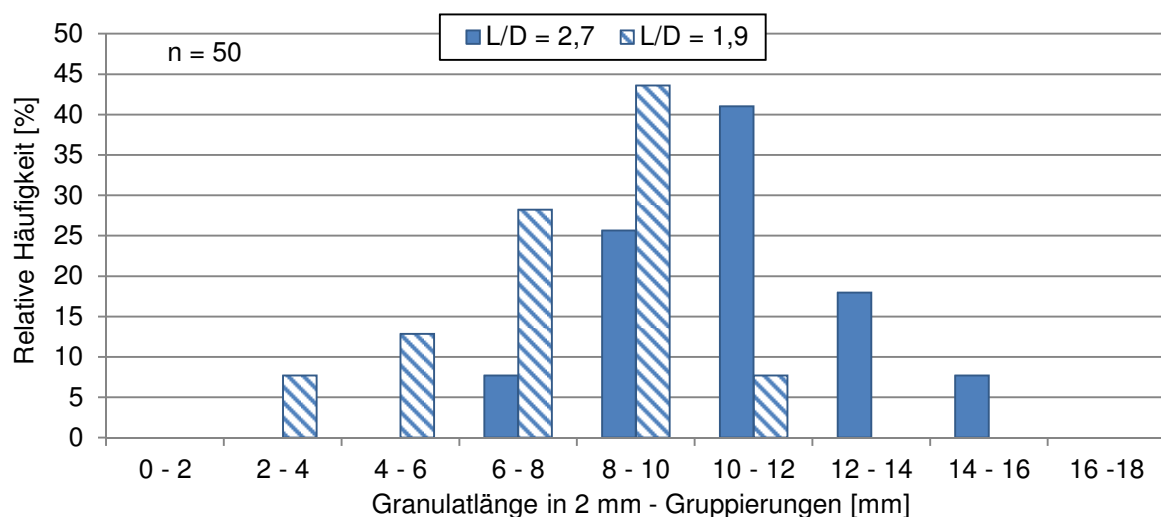


Abbildung 19: Histogramm der gemessenen Granulat-Stichprobe

Bei der Verarbeitung der unterschiedlichen Granulate wurden die Plastifizierparameter Düsentemperatur (340 °C und 360 °C), Staudruck (50 bar und 100 bar) und die Schneckendrehzahl (70 1/min und 140 1/min) variiert. Zusätzlich wurde ein Teil der Compounds vor dem Spritzgießprozess in einem Ofen auf 140 °C aufgeheizt, bevor es für die Versuchspunkte 5, 8 und 11 zum Einsatz kam. Abbildung 20 zeigt die jeweils gemessenen flächenspezifischen Durchgangswiderstände von zwei assemblierten BPHP (inkl. Kontaktwiderstand).

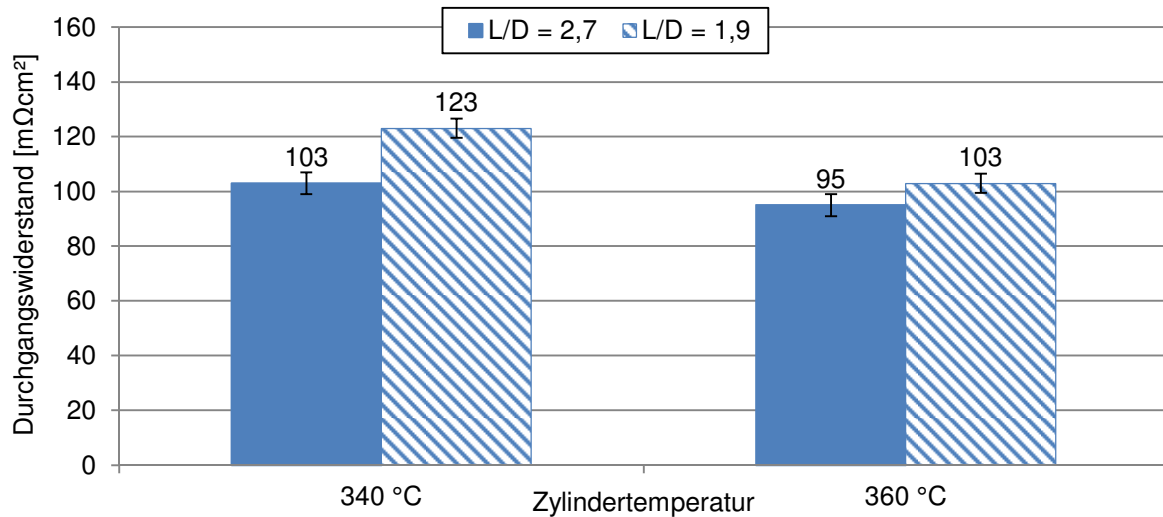


Abbildung 20: Durchgangswiderstand in Abh. der Granulatlänge und der Zylindertemperatur

Auffällig ist der Trend geringerer Durchgangswiderstände bei der Nutzung des Granulates mit größerem L/D-Verhältnis. Durch Steigerung der Düsentemperatur um 20 °C ist bei beiden L/D-Verhältnissen eine Reduzierung des Durchgangswiderstandes zu verzeichnen. Die Streuung ist bei allen vier dargestellten Einstellungen als gering einzuschätzen.

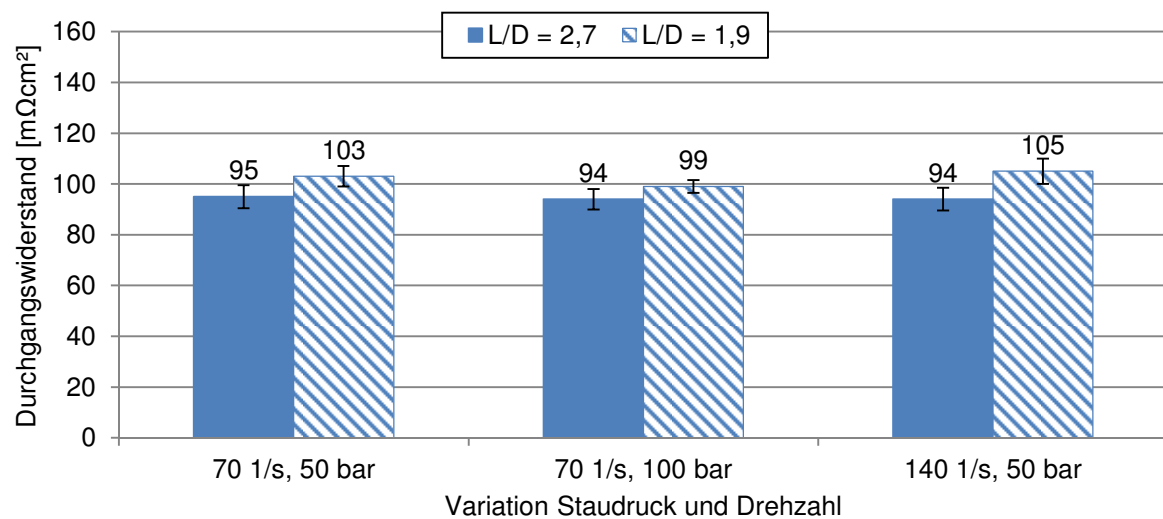


Abbildung 21: Durchgangswiderstand in Abhängigkeit von Staudruck und Schneckendrehzahl

Ein bestätigendes Resultat bzgl. des L/D-Verhältnisses liefert Abbildung 21. Bei den drei dargestellten Versuchseinstellungen schneidet das Granulat mit größerem L/D-Verhältnis mit geringeren Durchgangswiderständen ab. Ein signifikanter Effekt aufgrund der Plastifizierparameter Staudruck und Schneckendrehzahl konnte nicht festgestellt werden.

Einzig die Änderung der Granulatlänge bzw. des Granulat-L/D-Verhältnisses ist nicht die Ursache für die Veränderung der elektrischen Eigenschaften. Die eigentliche Ursache wird in der daraus resultierenden veränderten Schüttdichte und durch einen oxidativen Abbau des Polymers vermutet. Die Verkürzung der Granulatzylinder bewirkt eine Erhöhung der Schüttdichte des Materials, wodurch

unterschiedlich viel Umgebungsluft, demnach auch Sauerstoff, zwischen den Granulatzylindern vorliegt. Das Material mit dem größeren L/D-Verhältnis bringt daher eine geringere Schüttdichte mit sich, womit beim Einziehen des Granulates vom Trichter in die Einzugszone der Schnecke bzw. des Zylinders mehr Sauerstoff in eine heiße Umgebung gelangt. Hohe Temperaturen bewirken in Verbindung mit Sauerstoff bei vielen Kunststoffen Reaktionen. Beim eingesetzten PP als Matrix kann von einer Kettenspaltung durch oxidativen Abbau ausgegangen werden, wodurch die elektrische Leitfähigkeit gesteigert wird. Bestätigende Ergebnisse folgen im anschließenden Kapitel.

Die geringe Auswirkung der Parameter Staudruck und Schneckendrehzahl ist mit dem geringen Zeitanteil der Plastifizierphase am gesamten Zyklus zu erklären. Im Verhältnis betrachtet, macht die Plastifizierphase einen Anteil am Zyklus von ca. 5 % aus. Die verbleibenden 95 % sind bezogen auf das Zylinderinnere Stillstandzeiten, wobei Wärme nur durch die Heizbänder in den Kunststoff bzw. in das Compound eingebracht werden kann. Es wird daher von einem dominierenden Anteil Wärmeleitung gegenüber Dissipation ausgegangen, weshalb die genannten Plastifizierparameter kaum Einfluss haben.

Um zusätzlich Einfluss auf die Aufteilung der energieeintragenden Anteile Wärmeleitung und Dissipation zu nehmen, wurde das Granulat auf 140 °C in einem Ofen vorgeheizt. Die Schmelzenthalpie kann durch diesen Schritt zeitlich schneller erreicht werden, da die Temperaturdifferenz zwischen der Zylindertemperatur und dem Granulat verringert wird. Das vorgewärmte Granulat wurde bei drei verschiedenen Einstellungskombinationen aus Staudruck und Drehzahl verarbeitet und ausgewertet. Abbildung 22 zeigt den Durchgangswiderstand des Versuchs, wobei keine signifikanten Einflüsse sichtbar werden. Da die thermische Belastung für das Granulat vor der Verarbeitung 140 °C gering ist, können keine Abbauvorgänge ablaufen.

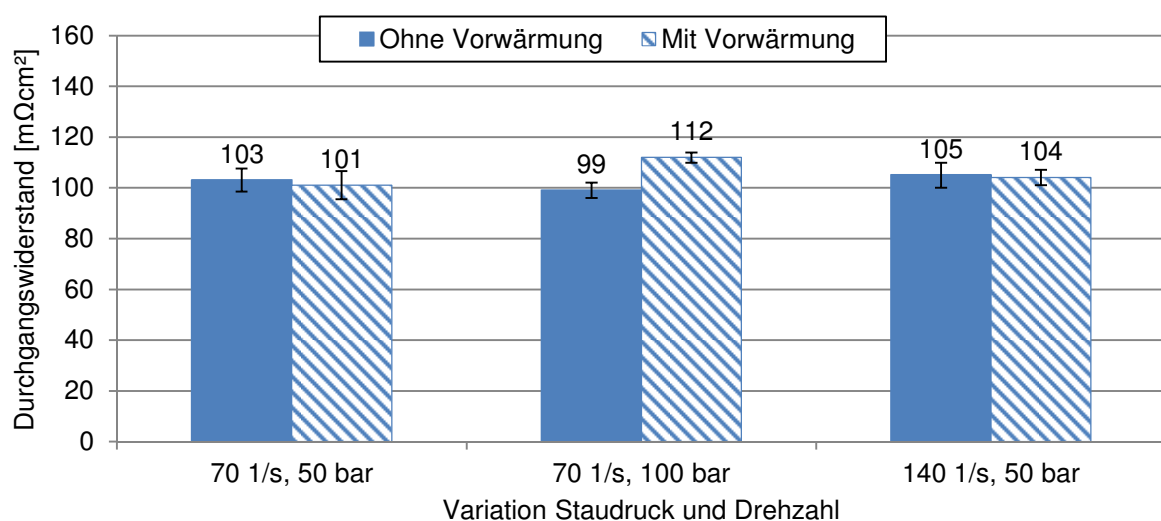


Abbildung 22: Einfluss der Granulattemperatur beim Einzug in den Plastifizierzylinder

Ähnlich wie zuvor beschrieben, wird der Prozess durch wärmeleitende Prozesse dominiert. Aus diesem Grund sind keine signifikanten Effekte aufgrund der Vorwärmung zu erwarten. Es ist vorstellbar, dass die Parameter Vorwärmtemperatur, Staudruck und Schneckendrehzahl bei anderen Prozessbedingungen einen größeren Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften ausüben. Dies kann bei einer Verschiebung der Zeitanteile (Plastifizierzeit zu Zykluszeit) oder bei Reduzierung der Zylindertemperatur der Fall sein.

Zusätzlich zur Untersuchung des Einflusses der Granulatform und den vorgestellten Verarbeitungstemperaturen gilt es, Kenntnisse über die Feuchteaufnahmefähigkeit des PP-Graphit-Ruß-Compounds zu erlangen. Die Überprüfung der Feuchteaufnahme nach verschiedenen Zeitschritten ergab das in Abbildung 23 dargestellte Ergebnis. Zur Ermittlung der Feuchtegehalte wurde das Granulat für unterschiedliche Zeiträume im Wasserbad getränkt, um die Feuchteaufnahmefähigkeit zu analysieren.

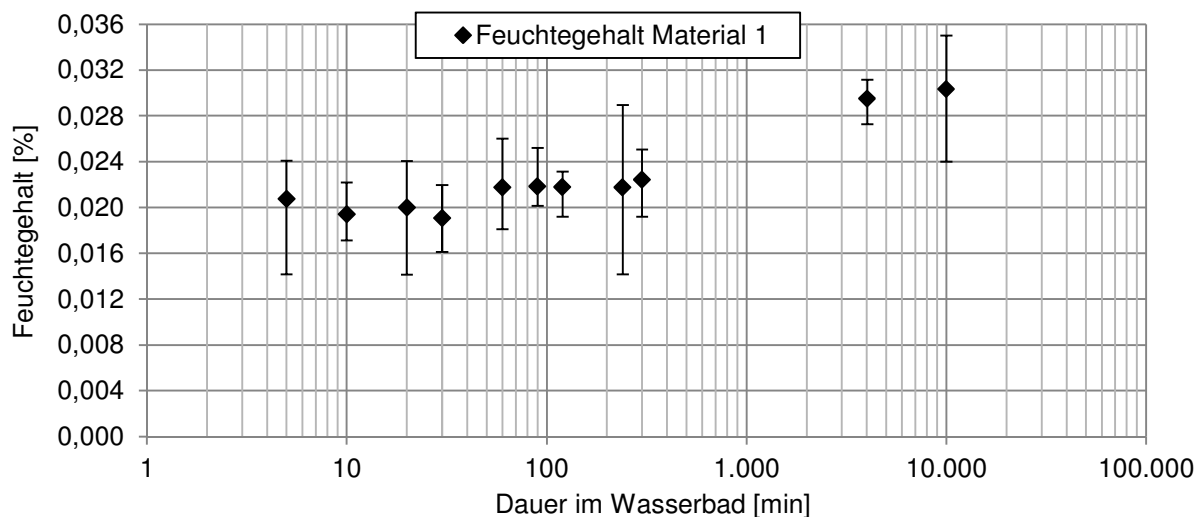


Abbildung 23: Feuchteaufnahme eines ternären PP-Graphit-Ruß-Compounds

Trotz Lagerung im Wasserbad konnten anschließend keine signifikanten Feuchtegehalte gemessen werden, welche die Verarbeitung des Materials oder die Qualität des Formteils nach dem Prozess entscheidend beeinflussen. Zwischen 5 und 10.000 Minuten Dauer im Wasserbad ist nur eine geringfügige Erhöhung des Restfeuchtegehaltes bei der Feuchtemessung erkennbar. Folglich scheint das Compound nicht in der Lage zu sein, größere Mengen Wasser aufzunehmen. Die gemessenen Feuchtegehalte sind für den Spritzgießprozess und die Formteilqualität nicht relevant.

Das im Rahmen dieser Versuchsreihe eingesetzte Matrixpolymer ist ein PP, das selbst nur wenig Feuchte aufnimmt. Das Thema Feuchte bei hochgefüllten Graphit-Ruß-Compounds sollte nur dann im Detail betrachtet werden, sobald der Füllstoffanteil nicht den überwiegenden Volumenanteil des Compounds aufweist und wenn ein Matrixpolymer wie PA, PPS oder PEEK eingesetzt wird (oder andere Polykondensate). Polykondensate sind in der Lage, größere Mengen Wasser aufzunehmen, weshalb Materialhersteller einen Trocknungsprozess vor der Verarbeitung empfehlen [JM04].



- In dieser Studie führt das Granulat mit dem größeren L/D-Verhältnis zu geringeren Durchgangswiderständen bei spritzgegossenen BPHP. Die Unterschiede scheinen u.a. an den Schüttdichteigenschaften der verschiedenen Granulate zu liegen, wodurch veränderte Bedingungen während der Einzugs- und Kompressionsphase entstehen. Die unterschiedlichen Sauerstoffmengen beeinflussen den oxidativen Abbau des Polymers, wodurch die elektrische Leitfähigkeit beeinflusst wird.
- Eine Vorwärmung des Granulates ist nicht zielführend für eine Optimierung der elektrischen Eigenschaften. Anhand weiterer, nicht dargestellter Messdaten konnte nur eine Reduktion im Schneckenantriebsmoment beobachtet werden.
- Eine hohe Zylindertemperatur begünstigt die Ausbildung der elektrischen Leitfähigkeit. Die angedeutete Netzwerkbildung durch höhere Beweglichkeit kann ein Grund für diese Ausprägung sein.
- Hochgefülltes Graphit-Compound auf PP-Basis nimmt nur sehr wenig Feuchte, selbst im Wasserbad auf. Eine Beeinflussung des Spritzgießprozesses und der Produkteigenschaften ist nicht zu erwarten.
- Die Variation der eingebrachten Arbeit (durch Staudruck- und Drehzahlvariation) in das Material durch Variation der Verarbeitungsparameter zeigt nur geringe Auswirkungen auf den elektrischen Durchgangswiderstand. Der Prozess scheint durch Wärmeleitung dominiert zu sein.

## **4.2. Plastifizierprozess**

### **4.2.1. Variation der Schneckengeometrie und der Plastifizierparameter**

Nach der Konditionierung werden im Folgenden die einzelnen relevanten Phasen des Spritzgießzyklus betrachtet. Zunächst steht die Plastifizierphase im Fokus. Während dieser Phase kann Einfluss auf die Verweilzeit, den Energieeintrag und die Homogenität der Compounds genommen werden. Der in Tabelle 6 dargestellte Versuchsplan umfasst die zu untersuchenden Faktoren Staudruck, Schneckendrehzahl und das Schneckendesign. Die Faktoren sind jeweils zweistufig ausgeführt. Für die Schnecke bedeutet dies die Verwendung einer Standard 3-Zonen-Schnecke (3ZS) und einer Niedrig-Kompressions-Schnecke (NKS). In Abbildung 24 und Tabelle 7 sind alle Hauptabmessungen der beiden eingesetzten Spritzgießschnecken aufgeführt.

Tabelle 6: Versuchsplan zur Untersuchung der Plastifizierparameter mit verschiedenen Schnecken

Nr.	Material	Schnecke	Staudruck	Drehzahl
	[-]	[-]	[bar]	[1/min]
1	1	3-Zonen	20	80
2		3-Zonen	85	80
3		3-Zonen	20	240
4		3-Zonen	85	240
5		Niedrig-Kompression	20	80
6		Niedrig-Kompression	85	80
7		Niedrig-Kompression	20	240
8		Niedrig-Kompression	85	240

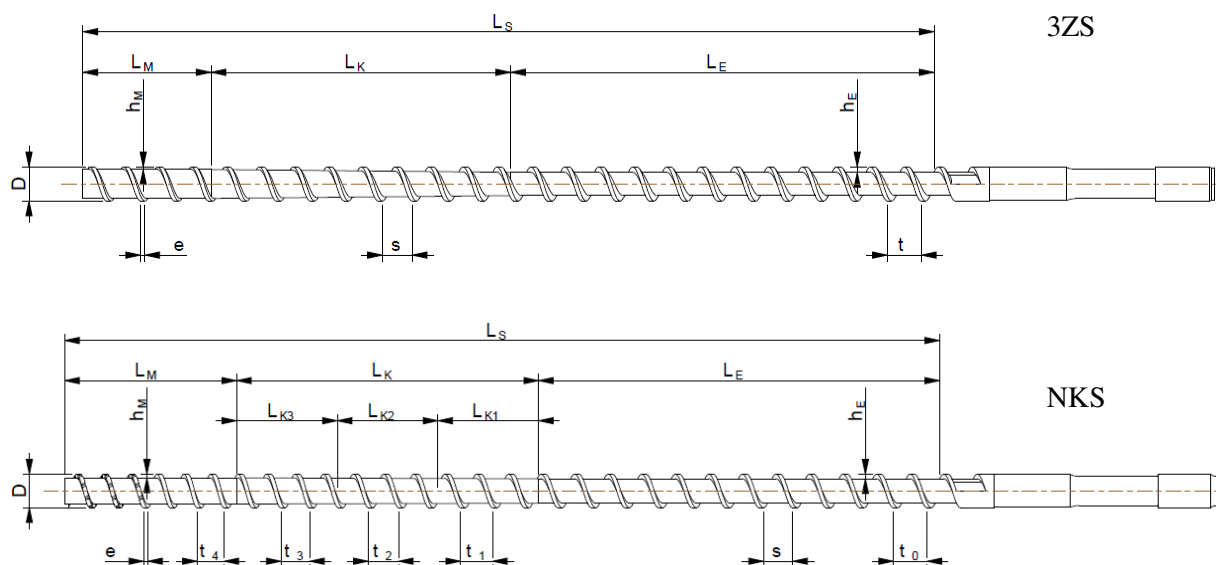


Abbildung 24: Skizzen mit Hauptabmessungen der eingesetzten Spritzgießschnecken

Tabelle 7: Unterscheidungsmerkmale der eingesetzten Schnecken

	$L_S$	$L_E$	$L_K$	$L_M$	$h_E$	$h_M$	$s$	$t$	$e$	$D$	Geschlitzte Stege
	[x·D]	[x·D]	[x·D]	[x·D]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[x·D]
3ZS	25	12,5	8,5	4	6,2	2,9	35	40	5	40	-
NKS	25	11	9	5	5,4	4,4	35	var.	5	40	2

Es wird angenommen, dass durch die gewählten Faktoren und Levelstufen ein verändertes Verhältnis zwischen Schereintrag und Wärmeleitung stattfindet. Die Wirkungsweise wurde anhand der Materialwiderstände der gefertigten Formteile überprüft.

Abbildung 25 zeigt den Einfluss der vorgestellten Parameter auf den Materialwiderstand. Der Abbildung kann entnommen werden, dass die Plastifizierparameter Staudruck und Drehzahl keinen Einfluss in Form eines Trends auf den Materialwiderstand nehmen. Es sind nur vereinzelt geringfügige Veränderungen feststellbar. Dieses Ergebnis bestätigt das zuvor beschriebene Verhalten bei der Konditionierung.

Der Materialwiderstand hängt signifikant von der Schneckengeometrie ab, wie die Unterschiede der einzelnen Versuchseinstellungen zwischen den einfarbigen und schraffierten Säulen zeigen. Durchschnittlich ist eine Reduktion des Materialwiderstandes durch Nutzung einer 3-Zonen-Schnecke von ca. 40 % festzustellen. Aufgrund der geringeren Verarbeitungstemperatur gegenüber den im vorherigen Kapitel beschriebenen Versuchen, verschiebt sich das Verhältnis von Wärmeleitung und Dissipation während des Verarbeitungsprozesses. Dies bedeutet, dass die zuvor beschriebene Dominanz der Wärmeleitung als Einflussfaktor auf den Materialwiderstand geringer ausfällt und die Scherung der Schnecke einen größeren Einfluss hat. Für alle unstrukturierten Formteile wurde mit Ausnahme von Kapitel 4.3.2 die Zylinderwandtemperatureinstellung 320 °C gewählt. Die Versuche mit beiden Schnecken sind ebenfalls bei 320 °C abgelaufen, wodurch die Plastifizierung durch die Schnecke besser sichtbar wird. Es ist anzunehmen, dass bei weiterer Temperatursteigerung die Unterschiede zwischen beiden Schnecken weniger stark ausgeprägt sind.

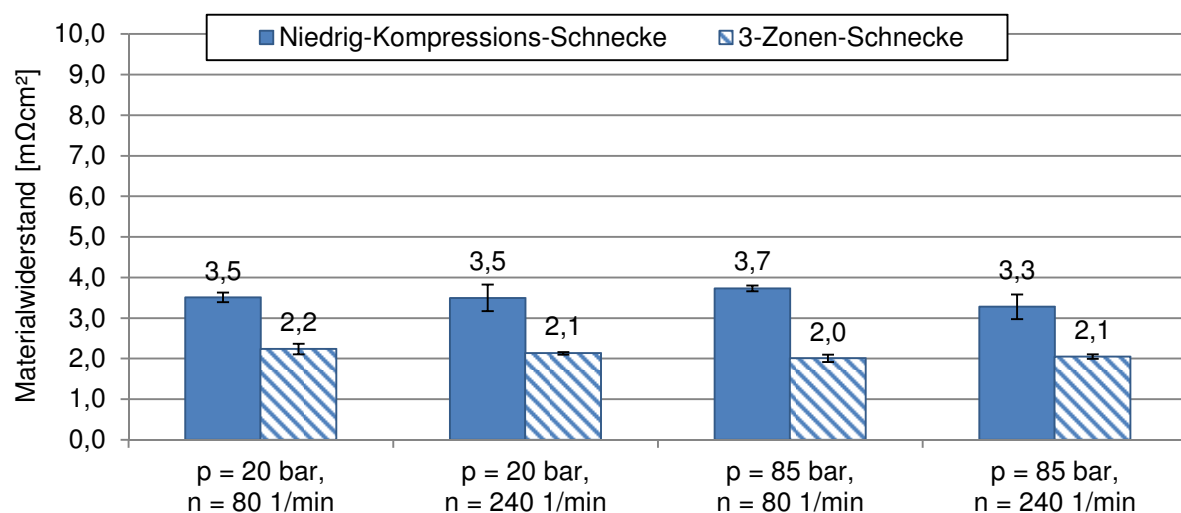


Abbildung 25: Abhängigkeit zwischen Schneckendesign und Leitfähigkeit der Formteile

Die Niedrig-Kompressions-Schnecke zeichnet sich hauptsächlich durch ein verändertes Gangtiefenverhältnis zwischen Einzugs- und Meteringzone aus. Die Gangtiefe der Einzugszone ist ähnlich tief (5,4 mm gegenüber 6,2 mm), nimmt jedoch weniger stark ab, als bei der 3-Zonen-Schnecke (4,4 mm gegenüber 2,9 mm). Somit wird das Material bei der 3-Zonen-Schnecke stärker geschert und mehr Reibungswärme anstatt Wärme durch Wärmeleitung eingebracht. Hinzu kommt eine Veränderung am Ende der Meteringzone. Die Niedrig-Kompressions-Schnecke ist mit geschlitzten Schneckenstegen im Bereich der letzten 2D ausgestattet. Die Details können Tabelle 7

entnommen werden. Zur Unterbindung des Rückstroms während des Einspritzens wurde eine übliche dreiteilige Rückströmsperre mit Schneckenspitze, Sperr- und Druckring eingesetzt.

Die Messergebnisse der Widerstandsmessung konnten bislang nur mit der Versuchseinstellung erklärt werden. Um einen Beleg über die unterschiedlichen Formteileigenschaften aufgrund des Schneckenwechsels zu erhalten, wurde die Morphologie von zwei präparierten Proben aus dem Versuch mit einem Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) untersucht. Hierzu wurden jeweils ein Formteil aus den Versuchsnummern 3 und 7 mittig entlang der Strömungsrichtung gebrochen und die Bruchflächen präpariert. Die Präparation erfolgte durch Schleifen mit drei verschiedenen Schleifpapierkörnungen (P320, P600 und P1000) für jeweils zwei Minuten bei 80 N Anpresskraft und 300 U/min der Schleifscheibe. Im Anschluss an den Schleifprozess wurden die Probeflächen vier Minuten mit 40 N und 150 U/min mit einem Poliertuch poliert. Vor dem Einsetzen in das REM wurde die zu betrachtende Oberfläche 30 s mit einem Gold/Palladium-Gemisch (80 % Gold) bedampft.

Abbildung 26 zeigt auf der linken Seite die Aufnahme einer Probe aus der Versuchsnummer 3 mit der 3-Zonen-Schnecke und rechts eine Aufnahme der Versuchsnummer 7 mit der Niedrig-Kompressions-Schnecke. Die Verarbeitungsparameter beim Spritzgießen waren identisch. Die Aufnahmen unterscheiden sich größtenteils in der Feinheit der sichtbaren Oberflächenstruktur, wobei links die feinere Struktur zu erkennen ist, die schlussendlich zu einem niedrigeren Materialwiderstand geführt hat. Die Morphologie reflektiert daher die Scherintensität der beiden Spritzgießschnecken, die bei der 3-Zonen-Schnecke stärker ausgeprägt ist. Anhand der Abbildungen ist zu erkennen, dass diese jeweils aus einer Summe von 49 (7x7) Einzelaufnahmen entstanden sind. Durch diese Methodik konnten Einzelaufnahmen mit der gewohnten Detailtiefe (100.000 x) eines REM gespeichert und es konnte ein größerer Überblick einer ca. 75  $\mu\text{m}^2$  großen Fläche erzeugt werden.

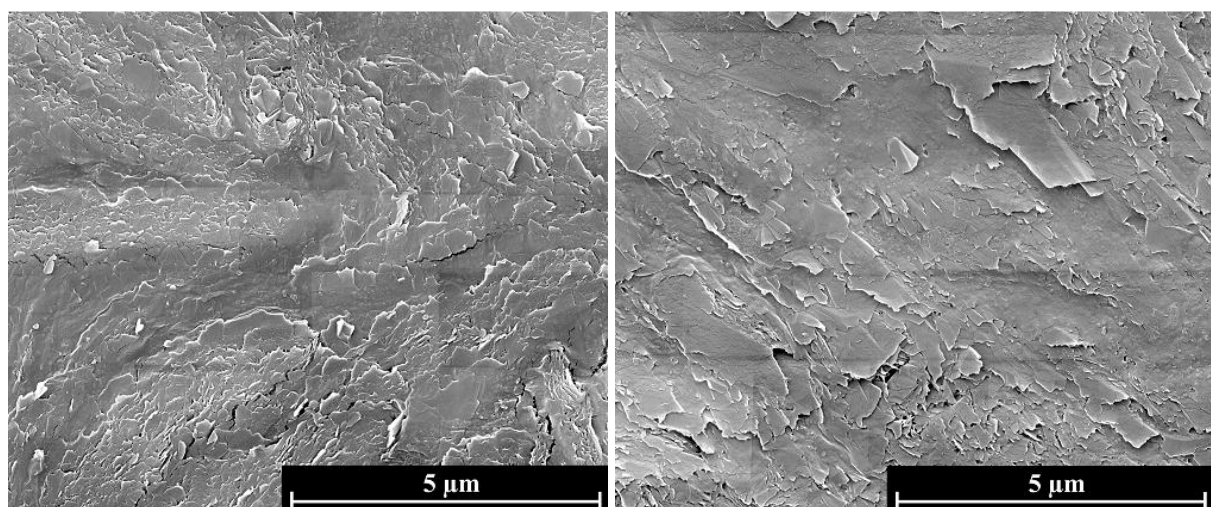


Abbildung 26: REM-Aufnahmen an präparierten Proben. (Li: Nr. 3, Re: Nr. 7)

- Die Ausbildung der elektrischen Leitfähigkeit von PP-Graphit-Ruß-Compounds (Material 1) zeigt keine Abhängigkeit zu den Plastifizierparametern Staudruck und Schneckendrehzahl während der Plastifizierphase.
- Das Design der Schnecke hat bei geringeren Verarbeitungstemperaturen einen signifikanten Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit hochgefüllter PP-Graphit-Ruß-Compounds. Im Vergleich konnte gezeigt werden, dass die 3-Zonen-Schnecke bessere Resultate erzielt. Das Ergebnis ist als zeit- und temperaturabhängig zu betrachten.
- Es ist bekannt, dass eine Kettenverkürzung der PP-Moleküle die Ausbildung eines elektrisch leitfähigen Netzwerkes begünstigen kann, weshalb das bessere Resultat durch Nutzung der 3-Zonen-Schnecke plausibel erscheint. Die dargestellten REM-Aufnahmen bestätigen das Resultat anhand der Morphologie.
- Die Niedrig-Kompressions-Schnecke plastifiziert zu einem größeren Anteil mit Wärmeleitung mittels Heizbändern. Hierdurch wird das Material in Bezug auf die Scherbelastung geschont, was zu schlechteren elektrischen Widerständen führt.
- Die Änderung des Schereintrags kann auch die Schmelzetemperatur der plastifizierten Schmelze beeinflussen und tendenziell zu höheren Temperaturwerten verschieben. Die Auswirkung der Temperatur wird in den folgenden Kapiteln näher erläutert.

#### **4.2.2. Einfluss der Verweilzeit**

Da hochgefüllte Compounds zur Erreichung einer ausreichenden Fließfähigkeit mit 320 °C oberhalb des üblichen Verarbeitungsbereichs des thermoplastischen Matrixmaterials (PP) spritzgegossen werden, kann es laut Herstellerangaben zu Abbaumechanismen des Polymers kommen. Die hohe Temperatur wird aufgrund der reduzierten Fließfähigkeit des Compounds, das von Grund auf eine stark erhöhte Viskosität aufweist, erforderlich. Die Alternative, einen Thermoplast mit geringerer Viskosität bei gleicher Temperatur zu wählen, scheidet aus Gründen der geringen mechanischen Festigkeit im kalten Zustand nach der Verarbeitung aus. Mit dieser Vorgehensweise (Überhöhung der Temperatur) sind somit eine verbesserte Fließfähigkeit, gute mechanische Eigenschaften des Bauteils und selbst verbesserte elektrische Eigenschaften erzielbar. Aus diesen Gründen wird eine schonende Materialverarbeitung nicht weiter verfolgt.

Im folgenden Versuch wurde ein PP-Graphit-Ruß-Compound (Material 1) zur Untersuchung des Verweilzeiteinflusses eingesetzt. Oberhalb von 270 °C ist laut Herstellerangaben von einem stark beschleunigten Abbauprozess des Polypropylens auszugehen. Die genutzte Verarbeitungstemperatur (Düse) lag bei 320 °C und somit 50 °C höher als die angegebene Grenze des Herstellers. Die beschriebene Grenze ist jedoch als fließender Übergang zu verstehen. Abbauvorgänge finden bereits bei niedrigeren Temperaturen statt. Die Abbaureaktionen verlaufen jedoch langsamer. Wie sich das Polymer tatsächlich verändert, soll nachfolgend erläutert werden. Um weitere Informationen über den

Abbauvorgang zu erhalten, wurde die Wirkung eines Thermostabilisator-Masterbatches (nachfolgend: Masterbatch), verschiedener Mischungsanteile und verschiedener Verweilzeiten im Plastifizierzylinder untersucht.

Aus der Literatur ist bekannt, dass Thermoplaste nach thermisch-mechanischer Beanspruchung unterschiedliche Reaktionen wie z. B. Kettenspaltung oder Kettenverzweigung aufweisen [Bo09]. Abbildung 27 zeigt die komplexe Viskosität des Matrix-Polymers (PP) als Resultat mehrerer Viskositätsmessungen an einem Oszillations-Rheometer. Für die Untersuchung wurden prozessrealistische Temperaturen gewählt und über eine Dauer von 90 min gemessen. Zur Bestimmung des Zeitverhaltens wurden eine konstante Deformationsamplitude sowie eine konstante Frequenz vorgegeben.

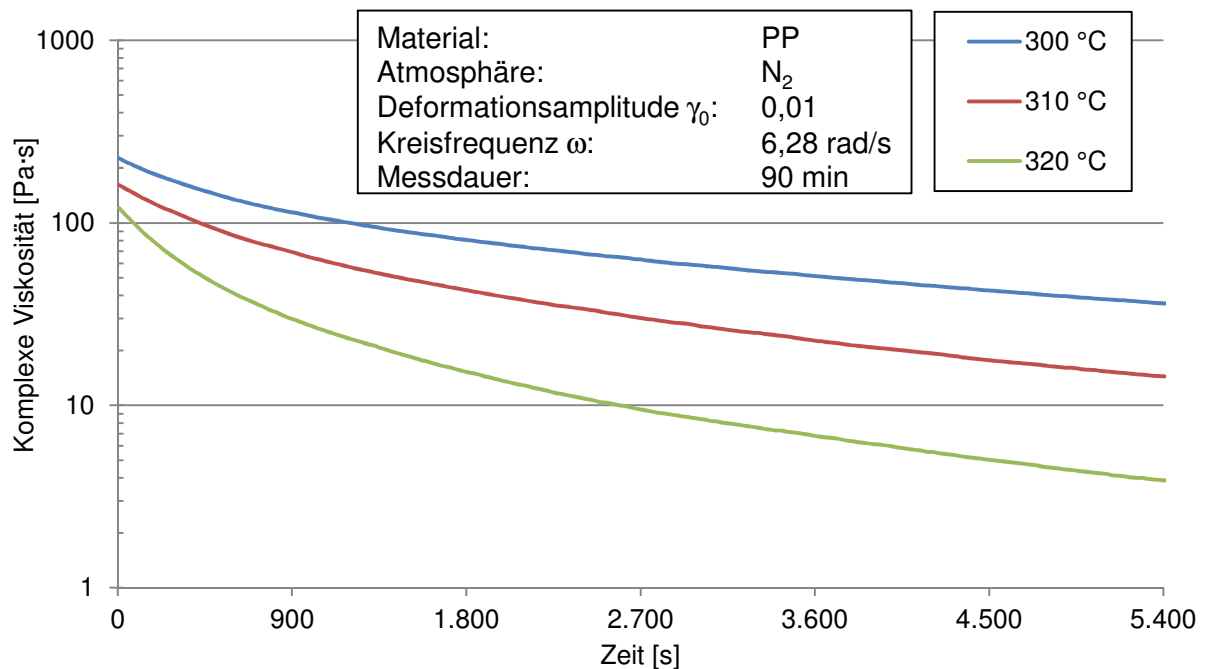


Abbildung 27: Änderung der Viskosität von PP aufgrund des Zeit- und Temperatureinflusses

Die Abbildung zeigt bei den drei Temperatureinstellungen im Verlauf der Zeit jeweils eine sinkende komplexe Viskositäts-Funktion<sup>24</sup> des PP. Innerhalb der ersten 900 s (15 min) läuft der deutlichste Viskositätsabfall ab. Im weiteren Zeitverlauf (>900 s) nimmt die Viskosität zwar weiter ab, der Gradient flacht jedoch stetig ab. Somit bestätigt sich, dass das eingesetzte PP bei 320 °C mit zunehmender zeitlicher Belastung mit einer Polymerkettenverkürzung reagiert. Die Senkung der Viskosität ist gleichbedeutend mit der Reduzierung des Molekulargewichtes, da keine Veränderungen an der Temperatur oder an der Kreisfrequenz vorgenommen wurden.

<sup>24</sup> Analog zur dynamischen Viskosität wenn  $\omega = \dot{\gamma}$

Der Thermostabilisator ist eine synergistische, schwefelfreie Stabilisatoren-Kombination, die in einer PP-Matrix gebunden ist. Der Thermostabilisator selbst besteht aus primären (H-Donatoren und Radikalfänger) und sekundären Antioxidantien (Hydroperoxidersetzer).

*Tabelle 8: Versuchsplan zur Ermittlung des Verweilzeitverhaltens*

Nr.	Material	Anteil Thermostabilisator-Masterbatch	Verweilzeit
	[-]	[% Gew.]	[min]
1	1	-	ca. 35
2	1	-	ca. 155
3	1	1,5	ca. 35
4	1	1,5	ca. 155
5	1	3,0	ca. 35
6	1	3,0	ca. 155

Der Anteil des Masterbatches wurde wie in Tabelle 8 dargestellt in 3 Stufen und die resultierende Verweilzeit in 2 Stufen variiert, sodass sich 6 Versuchspunkte ergaben. Die Verweilzeiten ergeben sich aus dem Standardzyklus, der durch den Einsatz dynamischer Werkzeugtemperierung deutlich verlängert ist, und einer zusätzlichen Pausenzeit von 120 min, um den Abbaueffekt zu vergrößern. Das Material verweilte somit insgesamt ca. 155 min im heißen Zylinder bei 320 °C. Die Mischungen wurden ohne zusätzliche Compoundierung erstellt. Es handelt sich also demnach um unterschiedliche Blends aus dem Compound und dem Masterbatch.

Abbildung 28 zeigt den Einfluss verschiedener Verweilzeiten und unterschiedlichen Mischungsanteilen des Masterbatches auf das Formteilmgewicht. Aufgrund des steigenden Masterbatch-Anteils sind nur geringfügige Änderungen zu sehen. Da alle Versuchseinstellungen zu vollständig gefüllten Formteilen führten, ist nur eine geringe Änderung des Formteilmgewichts zu erwarten. In allen Einstellungen ist jedoch ein größerer Einfluss hinsichtlich der Verweilzeit zu erkennen. Unabhängig von den untersuchten Materialien (Compound und Blends) werden die Formteile bei längeren Verweilzeiten schwerer. Daraus lässt sich folgern, dass aufgrund der längeren Verweilzeit die Viskosität sinkt und in der Nachdruckphase mehr Material in die Kavität gelangt.

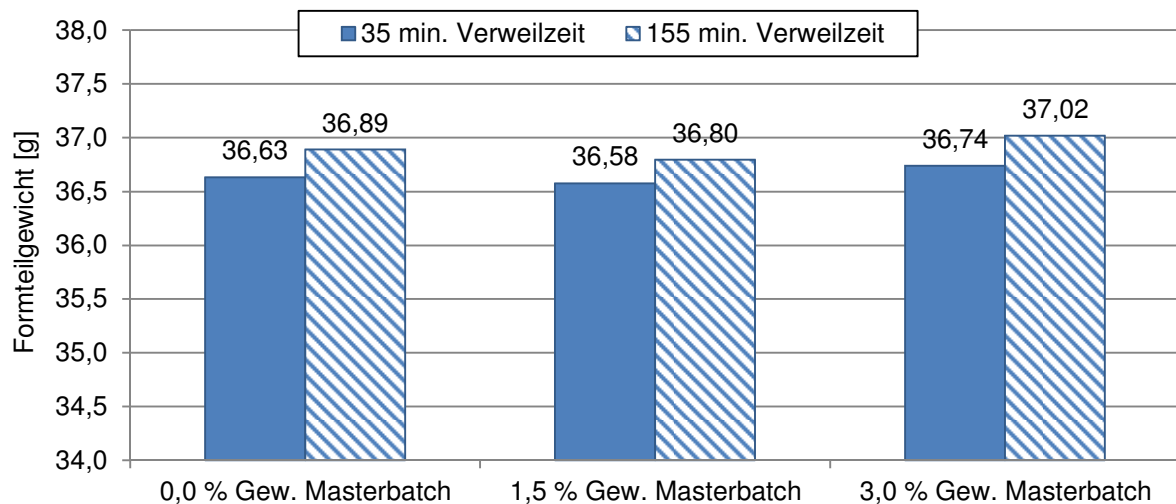


Abbildung 28: Einfluss der Verweilzeit auf das Formteilgewicht

Die Auswertung des Materialwiderstandes wird in Abbildung 29 mit den Einflussfaktoren Verweilzeit und Masterbatch-Anteil dargestellt. Mit steigendem Anteil des Masterbatches geht eine Steigerung des Materialwiderstandes einher. Dieser Trend ist für beide Verweilzeiten in diesem Versuch sichtbar. Aufgrund der höheren Verweilzeit entsteht bei der Verarbeitung der beiden Blends und beim reinen Material 1 eine Reduzierung des Materialwiderstandes.

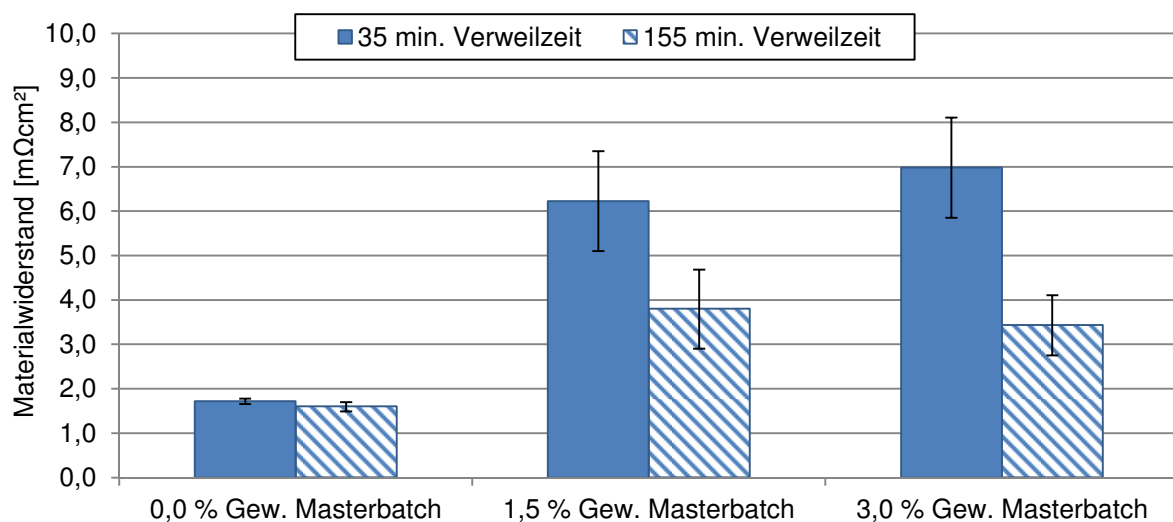


Abbildung 29: Effekt der Verweilzeit auf den Materialwiderstand

Mit zunehmendem Masterbatch-Anteil vergrößert sich zusätzlich die Differenz des Materialwiderstandes beim Vergleich unterschiedlicher Verweilzeiten. Die deutlich gestiegenen Materialwiderstände nach Hinzugabe des Masterbatches sind zunächst mit der Erhöhung des PP-Anteils bzw. mit der Reduzierung des Gesamtfüllstoffgehaltes elektrisch leitfähiger Füllstoffe zu begründen. Hinzu kommt ein zweiter Effekt, da durch den Thermostabilisator die Viskositätsreduzierung verhindert wird und erfahrungsgemäß der Viskositätsabfall aufgrund von Abbaureaktionen die Leitfähigkeit positiv beeinflussen kann. Bei Verlängerung der Verweilzeit kann jeweils der Materialwiderstand reduziert werden. Ursache dafür ist der Abbauprozess der Matrix des



Thermostabilisator-Masterbatches sowie der Matrix des Compounds. Die Wirkung des Thermostabilisators lässt bei 155 min. thermischer Belastung deutlich nach. Bei PP als Matrix-Thermoplast in hochgefüllten Compounds ist demnach eine Übertemperierung weder für den Prozess noch für die Formteileigenschaften nachteilig. Die elektrische Leitfähigkeit wird aufgrund der Kettenverkürzungen sogar begünstigt.

- Thermostabilisatoren sind zur Verbesserung der elektrischen Eigenschaften nicht einzusetzen. In diesem Versuch dienten sie nur zur Darstellung der Wirkungsweise und der Auswirkungen des thermischen Abbaus von Polypropylen.
- Die Ergebnisse sind für andere Matrixmaterialien aus verschiedenen Gründen nicht übertragbar. PE, PPS oder PEEK sind Thermoplaste, die bei hohen Verweilzeiten oder hohen Temperaturen Kettenverzweigungen (Vernetzungen) bilden und nicht wie bei PP mit einem Kettenabbau reagieren [Bo09].

#### **4.3. Formteilbildungsprozess**

Der Formteilbildungsprozess besteht aus mehreren Teilschritten und wird von vielen Faktoren beeinflusst. Alle in Betracht kommenden Effekte werden demnach mittels statistischer Versuchsplanung überprüft. Ausgewertet werden wichtige Prozessdaten sowie die elektrischen Widerstände, der aus dem Versuchsplan resultierenden, spritzgegossenen Formteile. In einem 2<sup>3</sup>-Versuchsplan wurden je ein ruß- und CNT-gefülltes Compound (Material 1 und 2) verarbeitet, um zunächst die bestmögliche Einstellung zur Formfüllung zu finden. Die untersuchten Effekte sind die Zylinder- und Temperiermitteltemperatur sowie der Nachdruck. Die Zylindertemperatur wurde zwischen 300 °C und 320 °C, die Temperiermitteltemperatur zwischen 80 °C und 120 °C gewählt. Die Variation des Nachdruckes belief sich auf 1.500 und 2.200 bar. Tabelle 9 gibt eine vollständige Übersicht des Versuchs einschließlich der verwendeten Materialien.

*Tabelle 9: Versuchsplan zur Untersuchung der Prozesstemperaturen sowie des Nachdruckes*

Nr.	Material	Nachdruck	Temperiermittel- temperatur [°C]	Zylinder- temperatur [°C]
	[-]	[bar]		
1	1	1.500	80	300
2		2.200	80	300
3		1.500	120	300
4		2.200	120	300
5		1.500	80	320
6		2.200	80	320
7		1.500	120	320
8		2.200	120	320
9-16	2	Einstellungen analog zu 1-8		

In Abbildung 30 wird ersichtlich, dass sich trotz vergleichbarer Füllstoffmaterialdichte und vergleichbarem Füllstoffanteil abweichende Formteilmgewichte zwischen dem PP-Graphit-Ruß- (Material 1) und PP-Graphit-CNT-Compound (Material 2) einstellen. Material 2 lässt sich bei allen gewählten Einstellungen zu vollständig gefüllten Formteilen verarbeiten. Es ist ein leichter Gewichtszunahmetrend von geringen zu hohen Versuchsnummern zu erkennen, da zunächst die niedrigen Stufen und zum Schluss die hohen Stufen gewählt wurden. Material 1 ließ sich nicht bei jeder Versuchseinstellung zu vollständig gefüllten Formteilen verarbeiten. Die schwarz umrahmten Säulen kennzeichnen die Versuchspunkte, bei denen keine vollständige Formfüllung vorlag. Material 1 zeigt eine starke Nachdruckhöhenabhängigkeit.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass das Verarbeitungsfenster des CNT-haltigen Compound größer ist als bei dem rußhaltigen Compound. Im Vergleich aller vollständig gefüllten Formteile bestehen ebenfalls große Gewichtsunterschiede zwischen Material 1 und 2, trotz theoretisch gleicher Materialdichte. Dieser Trend ist durch die messbare, verbesserte Fließfähigkeit und teilweise durch Werkzeugatmung erklärbar (Vergrößerung des Kavitätvolumens). Die bessere Druckübertragung vom Schneckenraum bis in die Kavität, mindert den Druckverlust und steigert somit deutlich den Werkzeuginnendruck, wodurch schwerere Bauteile entstehen.

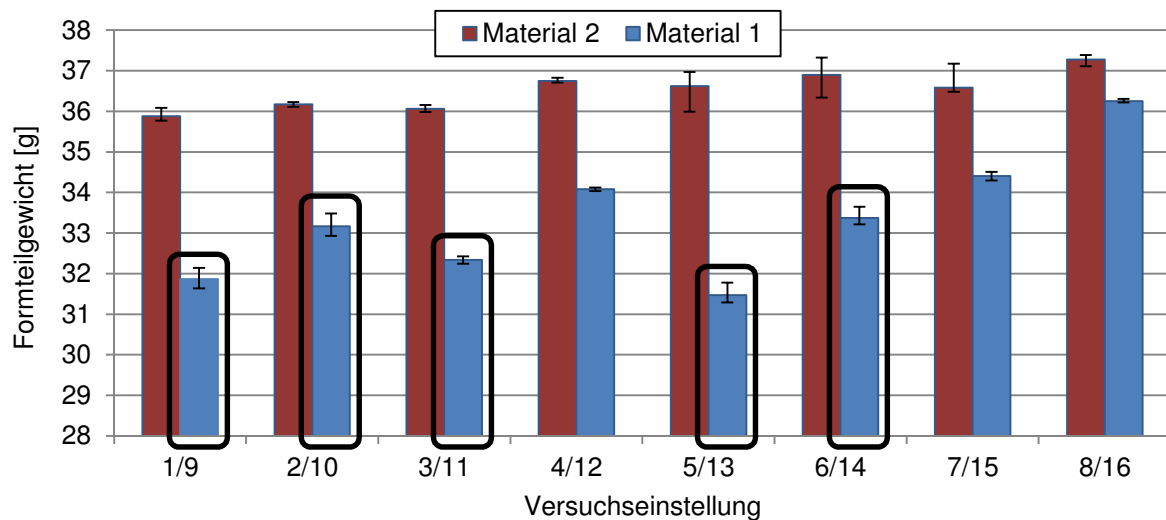


Abbildung 30: Ermittlung von Prozessparametern zur Formteilfüllung

#### 4.3.1. Einfluss der Schneckenvorlaufgeschwindigkeit

Die Einspritzgeschwindigkeit ist ein wesentlicher Bestandteil des Formteilausbildungsprozesses. Dieser Spritzgießparameter nimmt erheblichen Einfluss auf den erforderlichen Einspritzdruck und die Scherbelastung des zu verarbeitenden Kunststoffes. Die Wirkung des Parameters ist für die eingesetzten Kunststoff-Compounds nur schwer prognostizierbar. *Drummer* beschreibt auftretende Entmischungsvorgänge bei Strömungsvorgängen, wie dem Düseneinlauf bei HKR Messungen [Dr04]. Langsame Einspritzgeschwindigkeiten führen jedoch aufgrund des raschen Abkühlverhaltens der eingesetzten Compounds möglicherweise zu einer vorzeitigen Erstarrung noch bevor der Füllprozess vollständig abgeschlossen ist. Zu hohe Einspritzgeschwindigkeiten können einen negativen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften einer BPP ausüben [CC+08].

Tabelle 10: Versuchsplan zur Analyse der Schneckenvorlaufgeschwindigkeit

Nr.	Material	Schneckenvorlaufgeschwindigkeit
	[-]	[mm/s]
1	1	40
2	1	60
3	1	80
4-6	3	Analog 1-3
7-9	4	Analog 1-3

Im weiteren Verlauf wird der Effekt anhand der Schneckenvorlaufgeschwindigkeit an verschiedenen Materialien und an unstrukturierten Formteilen sowie an BPHP untersucht. Der vollständige Versuchsplan ist in Tabelle 10 abgebildet.

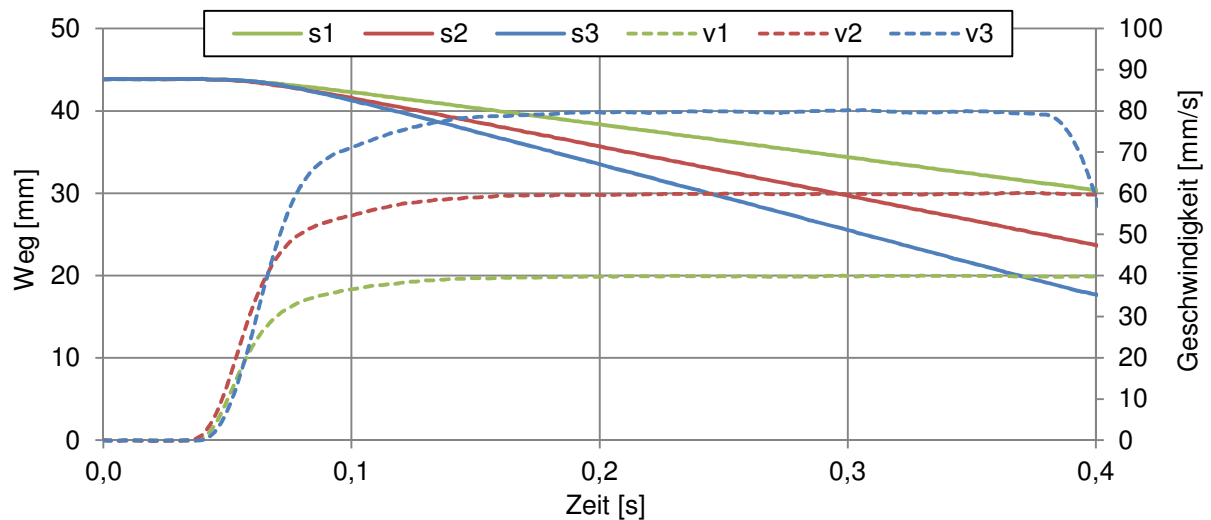


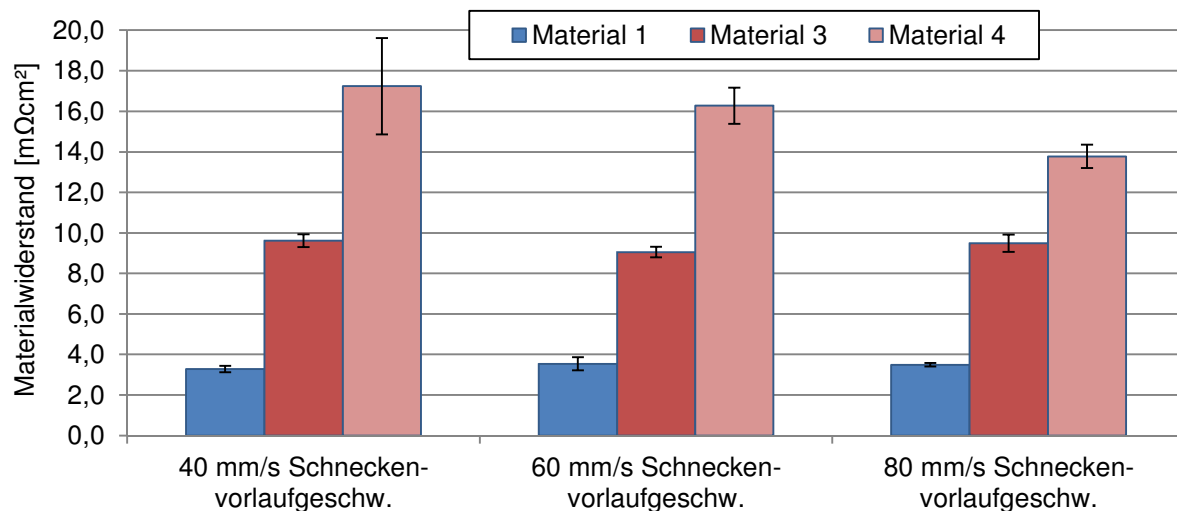
Abbildung 31: Variation der Schneckenvorlaufgeschwindigkeit

Abbildung 31 zeigt die gemessenen Weg- und Geschwindigkeitsverläufe der Schnecke bei drei verschiedenen Einstellungen (SGM1). Verändert wurde jeweils der Maximalwert der Schnecken-  
vorlaufgeschwindigkeit. Die maximale Beschleunigung, die jeweils auftritt beträgt  $2 \text{ m/s}^2$ . Aufgrund  
der veränderten Einspritzzeiten als Resultat erhöhter max. Schneckenvorlaufgeschwindigkeiten ändert  
sich das Verhältnis zwischen der Sollwertvorgabe und der tatsächlichen mittleren Geschwindigkeit der  
Schnecke.

Tabelle 11: Abweichungen zw. Sollwertvorgabe und mittlerer Schneckenvorlaufgeschw.

Vorgabe max. [mm/s]	Mittelwert inkl. Beschl. [mm/s]	Abweichung vom Sollwert [%]
40	38,4	4,0
60	56,0	6,7
80	72,1	9,9

Tabelle 11 gibt Aufschluss über die wahre mittlere Schneckenvorlaufgeschwindigkeit. Gerade bei  
hohen Einstellungen für die maximale Einspritzgeschwindigkeit bei konstantem Einspritzhub, werden  
die Abweichungen zwischen mittlerer Geschwindigkeit und dem Maximalsollwert größer. Da es in  
dieser Studie nicht notwendig ist, exakte mittlere Geschwindigkeiten zu nutzen, dienen die Daten  
lediglich der Vollständigkeit.



*Abbildung 32: Einfluss der Schnecken-  
vorlaufgeschwindigkeit auf den Materialwiderstand*

Der Einfluss auf unstrukturierte Formteile wird durch Abbildung 32 repräsentiert. Darin sind die gemessenen Materialwiderstände der drei verschiedenen Materialien (1, 3 und 4) abgebildet und jeweils für drei Sollwertgeschwindigkeiten angegeben. Aufgrund des Füllstoffanteils ergeben sich die deutlichen Abstufungen zwischen den Materialien. Die Materialien 1 und 3 zeigen keine sichtbare Abhängigkeit bzgl. der Schnecken-  
vorlaufgeschwindigkeit. Material 4 wiederum zeigt eine leichte Abhängigkeit zu diesem Parameter.

Der Materialwiderstand wird durch die Steigerung der Geschwindigkeit leicht reduziert. Material 4 zeigt eine leichte Abhängigkeit, die mit dem deutlich höheren Volumenanteil Kunststoff erklärt werden kann. Die höhere Einspritzgeschwindigkeit reduziert die Ausbildung einer Randschicht, die nur sehr geringe Anteile von Füllstoffen aufweist. Diese isolierende Schicht hebt somit insgesamt den gemessenen Materialwiderstand an und ermöglicht eine Abhängigkeit zum Parameter Schnecken-  
vorlaufgeschwindigkeit. Die Abbaumechanismen greifen weiterhin, wirken sich jedoch bei dem stark verringerten Volumenanteil elektrisch leitfähiger Füllstoffe kaum aus, sodass die Dominanz durch Wärmeleitung nicht gegeben bzw. weniger stark ausgeprägt ist.

Separationseffekte zwischen Matrix und Füllstoff können bei unstrukturierten Formteilen größtenteils ausgeschlossen werden. Dieser Effekt ist lediglich bei fein strukturierten Formteilen, wie z. B. bei der BPHP zu beachten. Nachfolgend werden auch die Ergebnisse für die BPHP vorgestellt. Die Unabhängigkeit der Materialien 1 und 3 kann anhand der Leitfähigkeitsausbildung durch Abbaumechanismen (dominierende Wärmeleitung) erklärt werden. Wie bei den vorher beschriebenen Versuchen wurde eine Düsentemperatur von 320 °C eingestellt.

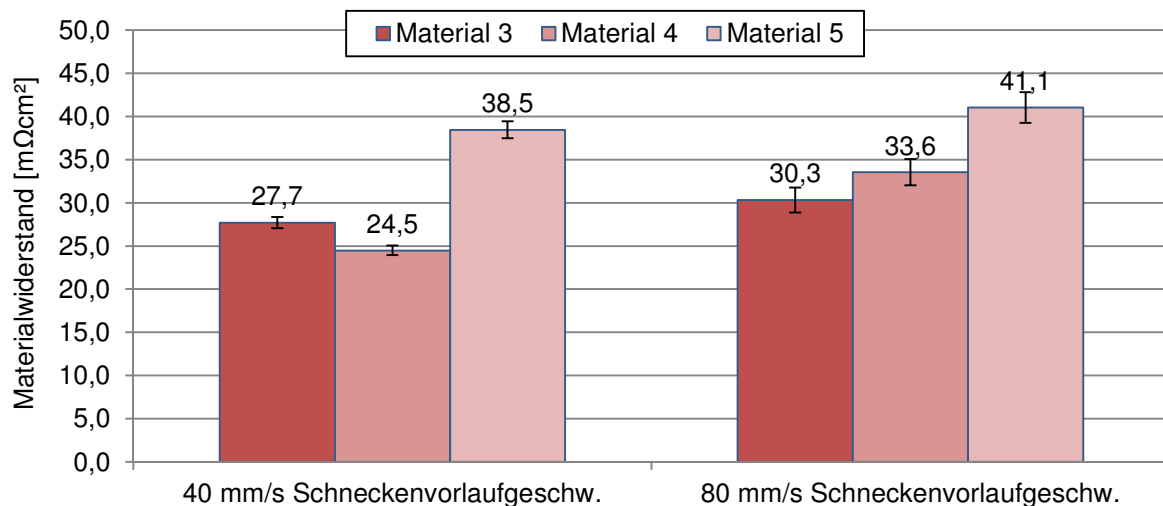


Abbildung 33: Einfluss der Schneckenvorlaufgeschwindigkeit bei strukturierten Formteilen

Abbildung 33 zeigt ein ergänzendes Versuchsergebnis, das anhand von strukturierten BPHP erzeugt wurde. In den vorher dargestellten Diagrammen wurden jeweils die Versuche mit unstrukturierten Versuchsformteilen dargestellt. Die gegenüber Abbildung 32 sichtbaren Unterschiede können somit auf die Strukturierung des Formteils zurückgeführt werden. Für die drei erprobten Materialien (3, 4 und 5) resultieren bei geringerer Einspritzgeschwindigkeit jeweils geringere Materialwiderstände. Zusätzlich ist die Streuung innerhalb der zehn gemessenen BPHP niedriger.

Der Unterschied der eingesetzten Kavitäten liegt größtenteils in der Strukturierung der äußeren Flächen. Die Strömungsverhältnisse sind bei der strukturierten BPHP komplexer und die Schmelze muss durch enge Strömungsquerschnitte und Barrieren fließen. Besteht die Schmelze aus einem Gemisch wie den eingesetzten Compounds, kann es bei schroffen Richtungswechseln und hohen Scherraten sowie Scherspannungen zu einer lokalen Entmischung kommen. In diesem Fall findet eine Separation der Komponenten statt, sodass nur eine geringe Menge leitfähiger Füllstoffpartikel in die feinen Strukturen gelangen können. Dieser Effekt tritt in Abhängigkeit zur Einspritzgeschwindigkeit auf, woraus resultiert dass hohe Einspritzgeschwindigkeiten den Separationseffekt verstärken und somit zu ansteigenden Materialwiderständen führen.

- Anhand von Messungen an der SGM1 konnte zunächst der Unterschied zwischen der eingestellten Einspritzgeschwindigkeit und der wahren Schneckenvorlaufgeschwindigkeit ermittelt werden. Für die gewählten Geschwindigkeiten sind die Abweichungen so gering, dass keine Sollwertänderungen notwendig werden.
- Der Einfluss der Schneckenvorlaufgeschwindigkeit wirkt sich abhängig von der Formteilgeometrie unterschiedlich aus. Während bei einem unstrukturierten plattenförmigen Formteil kein Einfluss sichtbar wird, zeigen sich deutliche Unterschiede bei der strukturierten BPHP.

- Bei den strukturierten BPHP konnte mit einer geringen Schneckenvorlaufgeschwindigkeit der Materialwiderstand reduziert werden. Diese Abhängigkeit ist ein Indiz für Entmischungs- und Separationseffekte beim Umströmen von schroffen Umlenkungen in der Kavität.

#### 4.3.2. Zylindertemperatur

Anhand der Ergebnisse, die aus dem vorgestellten Versuchsplan (Tabelle 9) hervorgingen, konnte ebenfalls die Wirkung der Zylindertemperatur eingeordnet werden. Für beide Materialien wurde daher der Mittelwert für die geringe sowie für die hohe Temperaturstufe gebildet und miteinander verglichen (Effektauswertung).

Der Materialwiderstand beider Materialien (Material 1 und 2) sinkt durch den Anstieg der Zylindertemperatur. Der Materialwiderstand des rußhaltigen Materials kann durch Steigerung der Zylindertemperatur um ca. 8 % reduziert werden. Offensichtlich ist ein deutlich größeres Reduzierungspotential beim CNT-haltigen Material von ca. 40 % zu beobachten. Es kann außerdem festgehalten werden, dass sich das CNT-haltige Material auf einem niedrigeren Niveau bzgl. des Materialwiderstandes befindet. Die Materialwiderstände liegen zwischen 30 % und 45 % niedriger als es beim rußhaltigen Material der Fall ist (Abbildung 34). Die Unterschiede zwischen beiden Materialien haben sich erwartungsgemäß eingestellt. Das gegenüber Ruß sehr hohe Aspektverhältnis der CNTs trägt entscheidend zu der verbesserten Leitfähigkeit bei.

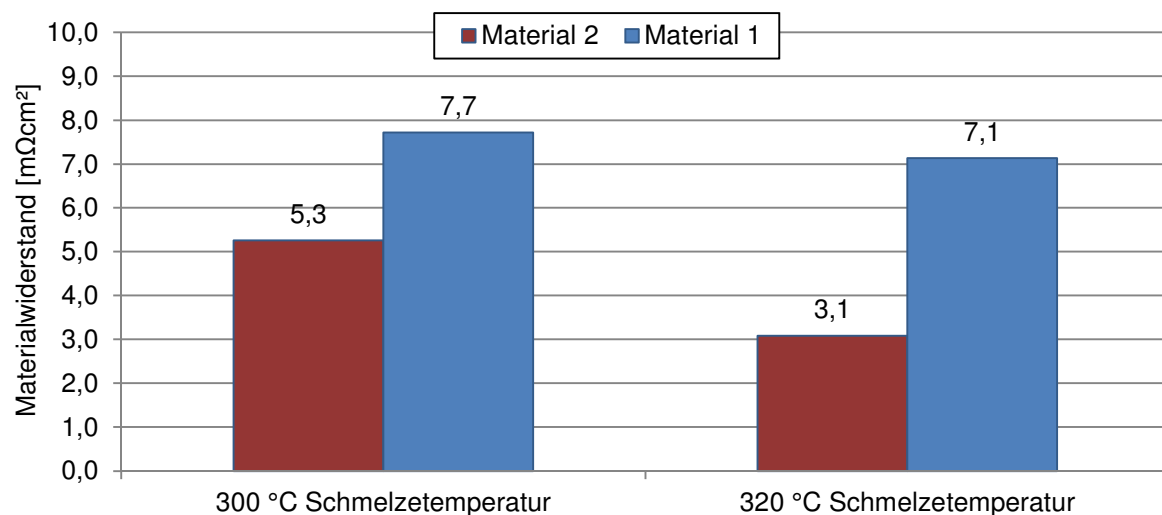

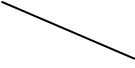
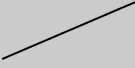




Abbildung 34: Prozessparameter Zylindertemperatur als Einflussgröße auf den Materialwiderstand

Die positive Wirkung der höheren Temperatur steht in Zusammenhang mit einer höheren Beweglichkeit der eingebrachten Füllstoffe aufgrund einer Viskositätsreduktion. Die Ausbildung einer elektrisch leitfähigen Struktur wird davon beeinflusst. Neben diesem Effekt, kann auch der bereits dargestellte Molekülkettenabbau (Kettenspaltung des PP) dazu führen, dass die Leitfähigkeit gesteigert werden kann. Die Zylindertemperatur wird für unterschiedliche, gefüllte Compounds übereinstimmend als großer Einflussfaktor auf die elektrische Leitfähigkeit spritzgegossener Formteile beurteilt

[VW+09], [RD11]. Eine weitere Untersuchung befasst sich mit den einstellbaren Temperaturen am Zylinder der Plastifiziereinheit. Die eingesetzte Maschine (SGM 1) verfügt über insgesamt fünf Heizbänder, die in die Zonen 1-4 (von Trichter bis Düsenflansch) und die Düse eingeteilt sind. Abhängig vom Produkt (z. B. dünn- oder dickwandig) oder von der eingesetzten Schnecke werden verschiedene Heizzonen-Profile an den Heizbändern eingestellt. Für den folgenden Versuch wird eine gleichbleibende Temperatur von 320 °C als Referenz festgelegt.

*Tabelle 12: Versuchsplan für verschiedene Heizzonen-Profileinstellungen*

Nr.		Düse [°C]	Zone 4 [°C]	Zone3 [°C]	Zone2 [°C]	Zone 1 [°C]
Referenz		320	320	320	320	320
1		320	320	310	300	290
2		290	290	300	310	320
3		320	320	320	290	290
4		290	290	290	320	320

Unter den Varianten sind in Richtung Düse ansteigende und abfallende Profileinstellungen, jeweils als Rampe und als Stufenprofil erprobt worden. Tabelle 12 zeigt die vollständigen Einstellungen der einzelnen Heizzonen für die vier Temperaturprofile.

Die erzielten Materialwiderstände sind in Abbildung 35 dargestellt. Auf der linken Seite ist die beschriebene Referenz eingetragen, wobei alle Heizzonen auf 320 °C eingestellt waren. Rechtsseitig der gestrichelten Linie sind die resultierenden Materialwiderstände der vier untersuchten Profile angegeben. Es fällt auf, dass die Varianten 1 und 3 deutlich geringere Materialwiderstände erzielen als die Varianten 2 und 4. Der wesentliche Unterschied besteht in der Temperatur an der Düse. Die Düsensentemperatur beeinflusst das Ergebnis somit sehr stark. Steigt die Temperatur vom Trichter bis zur Düse als Rampe oder Stufe (siehe dazu im Vergleich 1 zu 2 und 3 zu 4) wird ein geringerer Materialwiderstand erzielt.

Das beste Resultat erzielt Variante 3, wobei die von der Düse aus betrachtet beiden ersten Zonen die gleiche Temperatureinstellung wie die Referenz aufweisen. Die Zonen 1 und 2, die 30 °C kälter eingestellt sind, wirken sich nur geringfügig aus. Im Vergleich zur Referenz erzielt das Profil 3 einen 11 % höheren Materialwiderstand.



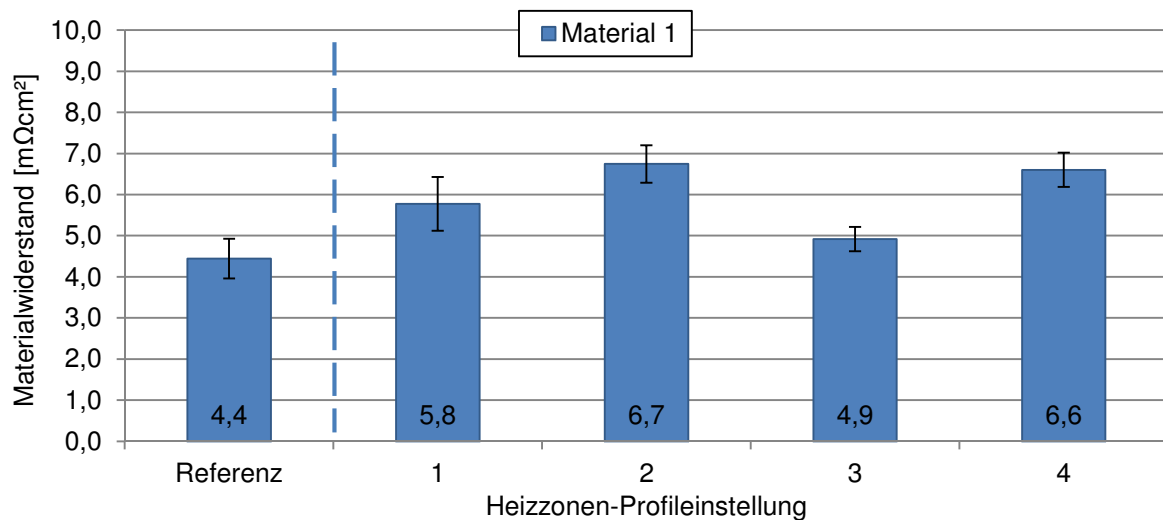


Abbildung 35: Materialwiderstand in Abhängigkeit der Heizzone-Profileinstellung

- Alle Untersuchungen zeigen den eindeutigen Trend, wonach eine höhere Temperatur der Heizzone und der Düse (gleichbedeutend einer Erhöhung der Schmelzetemperatur) zu geringeren Materialwiderständen führt.
- Die verbesserte Leitfähigkeit kann mit einer verbesserten Netzwerkbildung bei verringerter Matrixviskosität erklärt werden. Es entsteht eine höhere Beweglichkeit für Füllstoffe im Compound.
- Bei der Untersuchung verschiedener Heizzone-Profile wurden die niedrigsten Materialwiderstände bei Verwendung höherer Temperaturen im Düsenbereich ermittelt. Eine hohe Temperatur in der Einzugszone ist nicht empfehlenswert, weder als Stufe noch als Rampe.

#### 4.3.3. Werkzeug- bzw. Temperiermitteltemperatur

Da die Schmelzetemperatur einen beachtlichen Einfluss auf die Leitfähigkeit der Formteile ausübt, wird auch ein Einfluss durch die Veränderung der Werkzeugtemperatur erwartet. Je nach Temperatur der Kavitätsoberflächen definiert sich ein Temperaturunterschied zwischen der Schmelzetemperatur und der Werkzeugwandtemperatur, der einen Einfluss auf die Abkühlbedingungen hat. Aufgrund der hohen Viskosität der zu verarbeitenden Materialien, wurden die Temperiermitteltemperaturen 80 °C und 120 °C verwendet, um eine ausreichende Fließfähigkeit während der Formfüllung zu erhalten.

Da keine zusätzliche Temperaturmessung im Werkzeug erfolgte, steht der Faktor Temperiermitteltemperatur stellvertretend für die Werkzeugtemperatur. Von höheren Temperaturen wurde aufgrund schlechter Entformbarkeit abgesehen. Ein Beispiel dafür ist, dass bei höheren Verarbeitungstemperaturen das Matrixpolymer PP an den Werkzeugwänden klebt und nicht ausreichend formstabil ist.

Das CNT-haltige Material schneidet mit deutlich geringeren Materialwiderständen im Vergleich besser ab. Bei 80 °C liegt der Materialwiderstand des rußhaltigen Materials ca. 38 % oberhalb des CNT-haltigen Materials. Dieser Unterschied wird bei Verwendung der höheren Temperiermitteltemperatur (120 °C) noch erheblich größer (ca. 55 %). Für beide Materialien kann eine (ähnlich zur Wirkung der Zylindertemperatur) positive Wirkung bei Erhöhung der Temperiermitteltemperatur festgestellt werden. Abbildung 36 zeigt die Auswertung des Effektes Temperiermitteltemperatur, die aus dem Versuchsplan in Tabelle 9 hervorgeht.

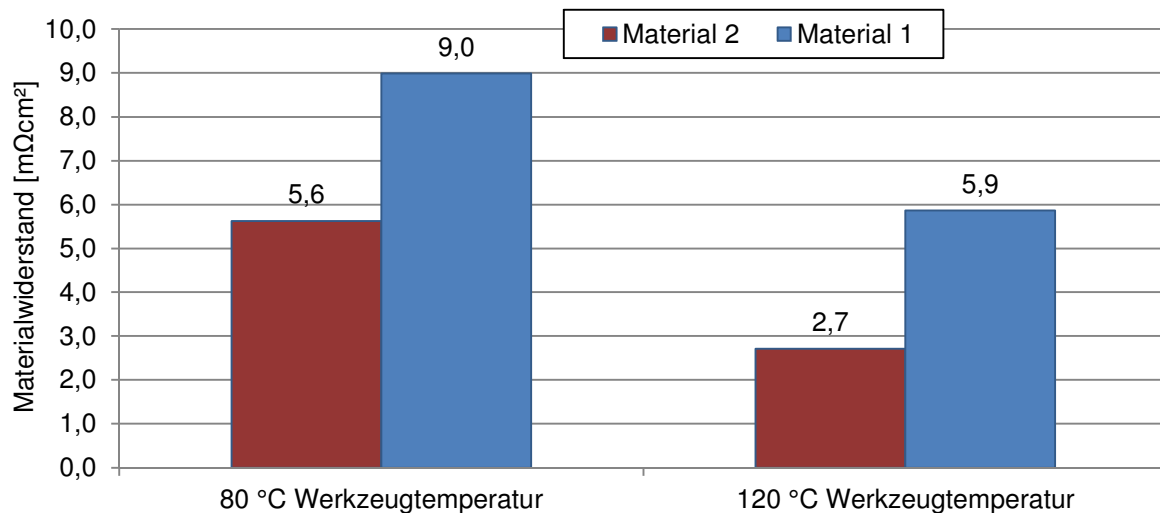


Abbildung 36: Effekt der Temperiermitteltemperatur in der 3-Parameter-Effektstudie

Ein weiterer Versuch beleuchtet die Wirkung der Temperiermitteltemperatur detaillierter. Untersucht wurden die Materialien 1 und 2 bei Temperiermitteltemperaturen zwischen 60 °C und 140 °C in einem Intervall von 20 °C. Alle weiteren Spritzgießparameter wurden für diesen Versuch konstant gehalten. Bei diesem Versuch wurde die dynamische Werkzeugtemperierung eingesetzt. Dies bedeutet, dass das Werkzeug nach der Einspritzphase mit dem Kaltkreislauf gekühlt wurde und nach dem Entformen durch den Heißkreislauf aufgeheizt wurde. Der Kaltkreislauf wurde auf 60 °C geregelt. Durch die Wartezeiten für die Aufheiz- und Abkühlphase ergaben sich Zykluszeiten zwischen 3 und 5 min.

Abbildung 37 zeigt die Wirkung des Parameters Temperiermitteltemperatur auf den Materialwiderstand der Formteile. Bei beiden Materialien reduziert sich der Materialwiderstand durch Steigerung der Temperiermitteltemperatur, jedoch auf unterschiedlichem Niveau. Zwischen 60 °C und 100 °C resultieren auffällig hohe Materialwiderstände beim rußhaltigen Material. Bei weiterer Steigerung reduziert sich der Materialwiderstand auf 6,7 mΩcm² im Mittel.

Das CNT-haltige Material bestätigt mit diesem Ergebnis ein größeres Verarbeitungsfenster. Wenig Einfluss auf den Materialwiderstand üben die Temperiermitteltemperaturen 60 °C und 80 °C aus. Bei weiterer Steigerung reduziert sich der Materialwiderstand erheblich auf ein sehr niedriges Niveau. Bei der Einstellung von 100 °C kann eine Reduktion von ca. 35 % gegenüber 80 °C festgehalten werden. Das Reduzierungspotential nimmt bei 140 °C ab, der Materialwiderstand erhält nun einen

asymptotischen Verlauf ( $1,7 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$  und  $1,6 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ ). Die weitere Steigerung der Temperaturmitteltemperatur ist ohne weitere Veränderung der Spritzgießparameter nicht zielführend, da mit steigender Temperaturmitteltemperatur auch der Druckverlust zwischen Schneckenorraum und dem Werkzeuginneren sinkt. Somit steigt bei vorgegebenem max. Einspritzdruck jeweils der Werkzeuginnendruck. Es müssen mehrere Spritzgießparameter, wie z. B. die max. Einspritzgeschwindigkeit korrigiert werden. Das Ergebnis deckt sich qualitativ mit dem Vorversuch aus der Effektstudie, wobei ebenfalls ein positiver Effekt durch eine höhere Temperaturmitteltemperatur festgestellt werden konnte.

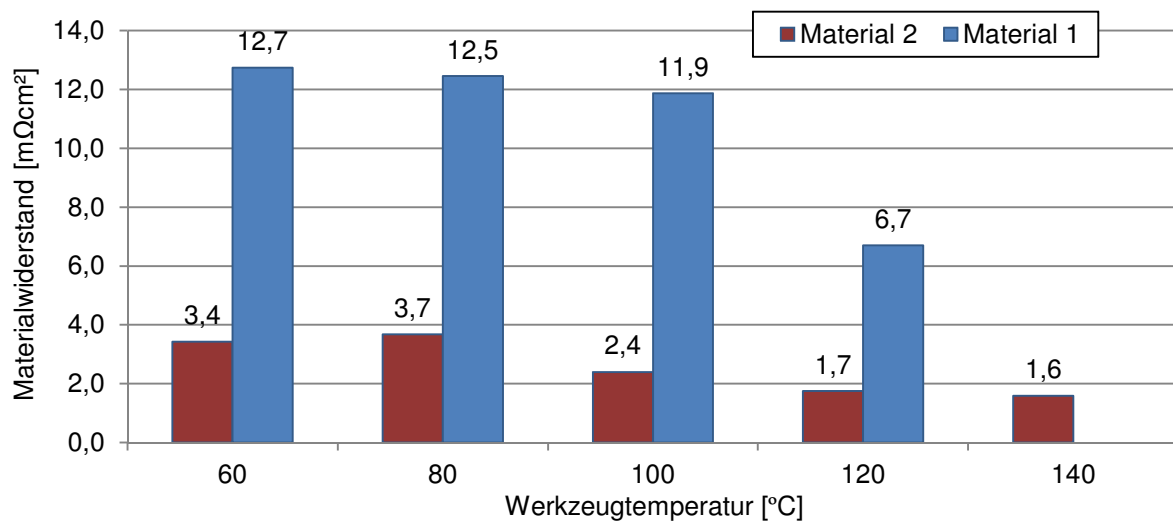


Abbildung 37: Einfluss der Temperaturmitteltemperatur auf die elektrische Leitfähigkeit

Die Messdaten des Werkzeuginnendruckes geben einen besseren Einblick in den Formfüllvorgang und den temperaturabhängigen Druckverlust zwischen dem Schneckenorraum und der Kavität. Abbildung 38 zeigt eine Kurvenschar des Werkzeuginnendruckes mit der Variable Temperaturmitteltemperatur. Zwischen der niedrigsten und höchsten Temperatur besteht eine Differenz in Bezug auf den maximalen Werkzeuginnendruck von ca. 180 bar. Eine deutlich größere Abhängigkeit zeigt der qualitative Verlauf der Kurven bei Variation der Temperatur. Der qualitative Werkzeuginnendruckverlauf zwischen 60 °C und 100 °C ist moderat. Die zeitliche Wirkung bis zum weiteren Abfall des Druckes im Werkzeug verschiebt sich jeweils um ca. 0,5 s nach hinten. Bei Temperaturmitteltemperaturen oberhalb 100 °C verändert sich der gesamte qualitative Verlauf der Werkzeuginnendruckkurve.

Die höchste Temperatureinstellung (140 °C) ermöglichte weiterhin einen stabilen Prozess, jedoch ist ein Schmelzerückfluss anhand der Messdaten zu erkennen. Die Nachdruckzeit muss für die hohe Temperaturmitteltemperatur angepasst werden, sodass eine Versiegelung des Angusses möglich wird. Da trotz dieses Prozessfehlers Formteile mit sehr geringen Materialwiderständen gefertigt werden konnten, wird unter Berücksichtigung einiger Prozessveränderungen diese Verfahrensweise empfohlen.

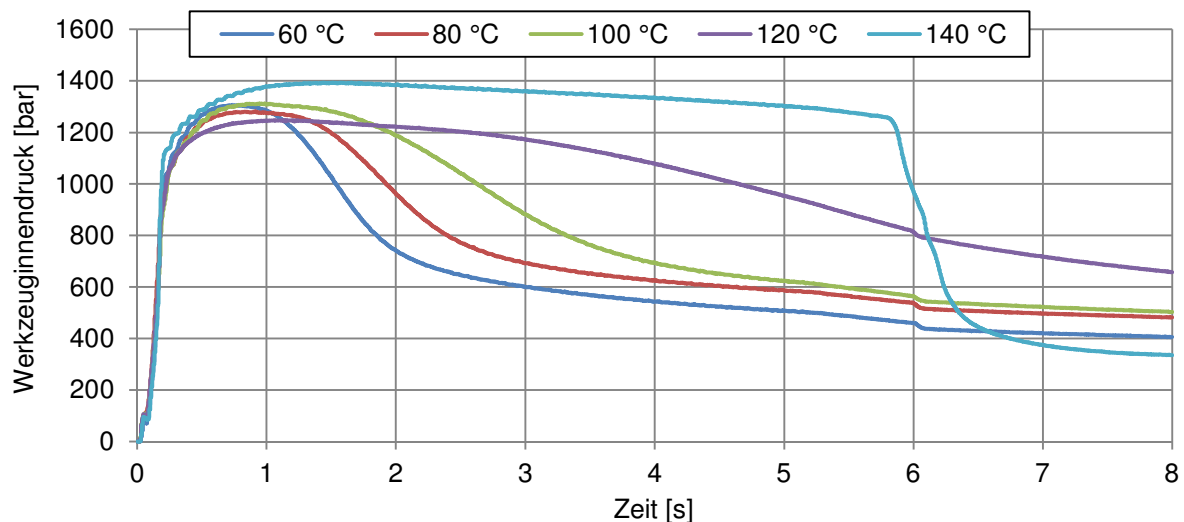


Abbildung 38: Werkzeuginnendruck-Kurvenschar als Funktion der Temperiermitteltemperatur

Mit Hilfe einer werkzeuginternen Verschlussmöglichkeit kann der Schmelzerückfluss im Anschluss an die Nachdruckphase aufgehalten werden. Die hohe Werkzeugtemperatur sorgt außerdem für eine Erhöhung der Entformungstemperatur. Möglicherweise sind die Formteile (je nach Matrixpolymer) nicht ausreichend formstabil, um sie zu entformen oder sie beginnen nachträglich zu schwinden.

- Anhand der Effektstudie und der Detailuntersuchung an zwei gefüllten Materialien wurde eine positive Wirkung auf die elektrische Leitfähigkeit bei Steigerung der Temperiermitteltemperatur festgestellt.
- Je nach Temperaturdifferenz zwischen Kalt- und Heißkreislauf verändert sich die Zykluszeit. Beide Materialien lassen sich bei 100 °C leicht entformen, sodass die Temperatur des Kaltkreislaufes im Vergleich zum vorgestellten Versuch gesteigert werden kann. Es eröffnet sich somit die Möglichkeit, höhere Temperiermitteltemperaturen während der Einspritzphase zu nutzen.
- Der positive Effekt auf die elektrischen Eigenschaften ist dem Zusammenhang zwischen der Zylindertemperatur und dem elektrischen Widerstand ähnlich. Während des Einspritzens besteht eine höhere Beweglichkeit der leitfähigen Füllstoffe in der leichter fließenden Matrix. Die höhere Temperatur begünstigt somit die Morphologieausbildung.
- Bei Temperiermitteltemperaturen größer 120 °C müssen Änderungen an der Einspritzachse (max. Druck, max. Geschwindigkeit) vorgenommen werden, da sonst der Werkzeuginnendruck Grenzwerte übersteigt. Es besteht die Gefahr des Überspritzens und der Schwimmhautbildung. Bei den hohen Verarbeitungsdrücken wäre somit ein erhöhter Verschleiß im Werkzeug zu erwarten.

#### 4.3.4. Nachdruck

Aufgrund der hohen Füllstoffanteile in den Compounds ergibt sich ein verändertes Abkühlverhalten der Schmelze im Werkzeug, wodurch auch die Nachdruckwirkung beeinflusst wird. Die

Nachdruckzeiten sinken mit steigendem Füllstoffgehalt im Vergleich zu Spritzgießprozessen, bei denen ungefüllte Thermoplaste verarbeitet werden.

Abbildung 39 zeigt den Einfluss des Parameters Nachdruck als Teil der Auswertung der Effektstudie. Dargestellt ist der Materialwiderstand für zwei Nachdruckstufen bei zwei Compounds. Bei beiden Compounds wirkt sich die Steigerung des Nachdruckes negativ auf den Materialwiderstand aus. Für das PP-Graphit-Ruß-Compound stellt sich eine stärkere Erhöhung (ca. 79 %) des Materialwiderstandes im Gegensatz zum PP-Graphit-CNT-Compound ein (ca. 18 %).

Durch die Erhöhung des Nachdruckes ergeben sich in der Kavität noch über einen längeren Zeitraum wirkende Ausgleichsprozesse, die die Ausbildung einer elektrisch leitfähigen Struktur behindern. In weiterführenden Untersuchungen wurde daher mit einem geringeren Nachdruck gearbeitet.

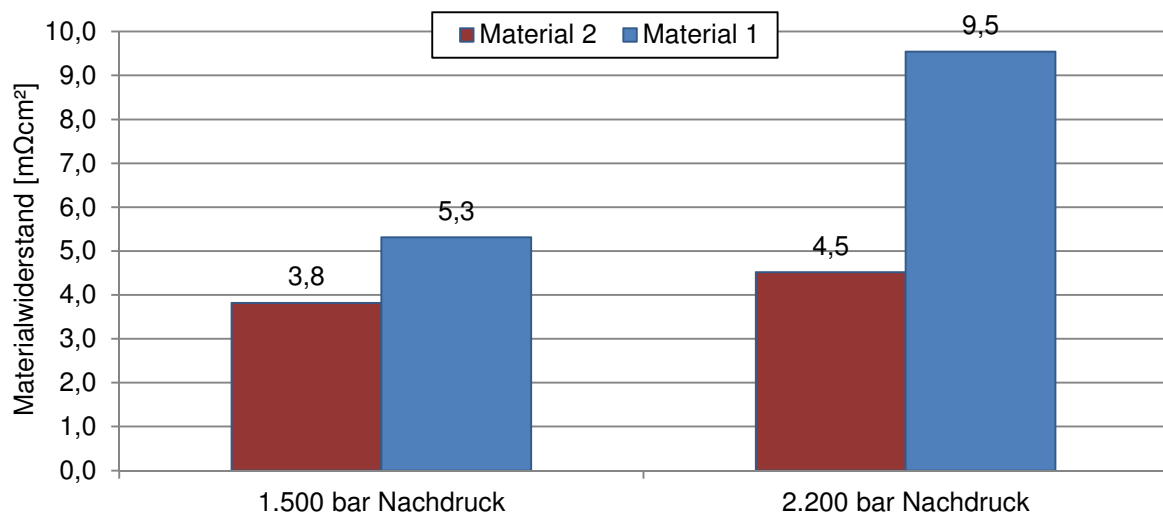


Abbildung 39: Prozessparameter Nachdruck als Einflussgröße auf den Materialwiderstand

- Hoher Nachdruck unterstützt die Formteillfüllung hochviskoser und rasch einfrierender Compounds. Zur Vergrößerung des Verarbeitungsfensters kann der Nachdruck unterstützend bei PP-Graphit-Ruß-Compounds eingesetzt werden.
- Niedriger Nachdruck unterstützt die Ausbildung der elektrischen Leitfähigkeit. Die hohe Wärmeleitfähigkeit des Compounds lässt das Formteil sehr schnell abkühlen. Der Druckverlust zwischen dem Schneckenorraum und der Kavität ist relativ hoch.
- Die niedrige Nachdruckeinstellung begünstigt den Einsatz von Standard-Spritzgießmaschinen.

#### 4.3.5. Kühlzeiteinfluss

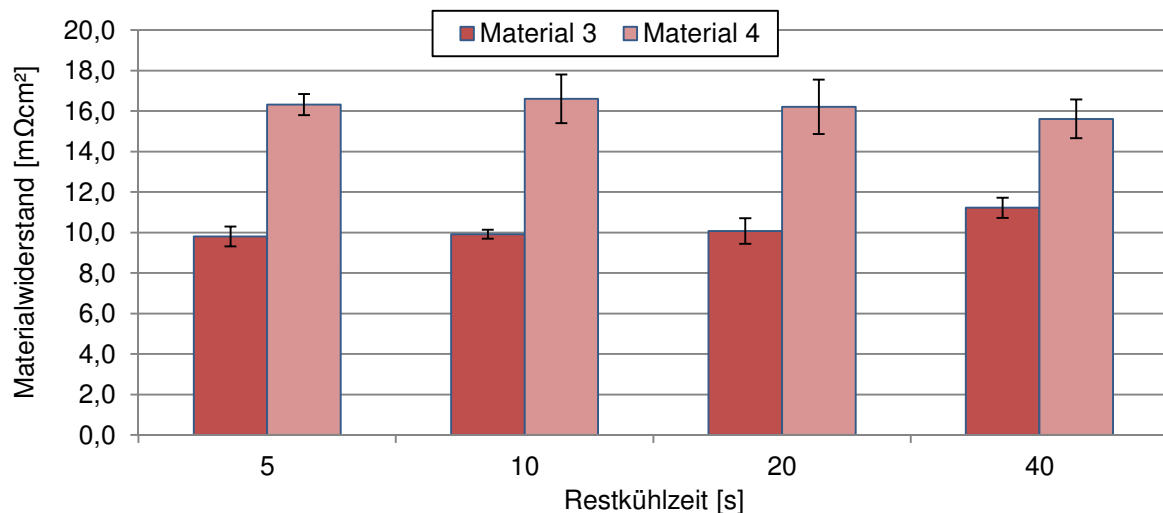
Der zeitlich letzte Prozessschritt vor dem Schließkraftabbau ist der Ablauf der Restkühlzeit. Der Vollständigkeit halber wurde daher überprüft, ob die Restkühlzeit nach dem Formteilbildungsprozess einen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften nimmt. Untersucht wurden zwei Materialien (3 und 4) sowie jeweils vier verschiedene Restkühlzeiten (Tabelle 13).

*Tabelle 13: Versuchsplan zur Untersuchung der Kühlzeit*

Nr.	Material	Restkühlzeit
	[-]	[s]
1	3	5
2	3	10
3	3	20
4	3	40
5-8	4	Analog 1-4

Die Temperiermitteltemperatur lag für diesen Versuch bei 100 °C, weshalb im Vorfeld des Versuches nicht von einer großen Beeinflussung ausgegangen wird. Bei 100 °C ist das Material vollständig thermisch stabil, jedoch ist nicht sicher, in welchem Zeitraum das Material von der Schmelzetemperatur (> 320 °C) vollständig auf die Entformungstemperatur abgekühlt ist und ob in dieser Zeit eine Änderung in der Morphologie stattfinden kann.

Abbildung 40 zeigt den Materialwiderstand der Materialien 3 und 4 in Abhängigkeit der vier eingestellten Restkühlzeiten. Unterschiede sind kaum ablesbar, sodass eine Beeinflussung ausgeschlossen werden kann. Die Restkühlzeit ist daher rein auf die Prozessanforderung anzupassen. Es muss keine Rücksicht auf eine Beeinflussung der elektrischen Eigenschaften genommen werden.



*Abbildung 40: Einfluss der Restkühlzeit auf den Materialwiderstand*

Die erzielten Materialwiderstände sind mit der unterschiedlichen Zusammensetzung der Compounds zu erklären. Sie stimmen mit bereits beschriebenen Versuchsergebnissen überein. Möglicherweise tritt eine Beeinflussung bei variothermer Verfahrensweise auf, wenn mit einer Werkzeugtemperatur im Bereich der Verarbeitungstemperatur des PP gearbeitet wird (ca. 200 °C).

#### **4.3.6. Strömungskanäle und Kavität**

Da der Druckverlust zwischen Schneckenorraum und der Kavität einen großen Einfluss auf den Spritzgießprozess ausübt, wurden zwei verschiedene Düsenbohrungsdurchmesser für die Verarbeitung vorgesehen. Beide Düsen ( $\varnothing$  5 mm und  $\varnothing$  6 mm) haben einen konstanten Bohrungsdurchmesser, ohne konische Verengung.

Abbildung 41 zeigt für das Material 1 den für jede Düse erforderlichen Einspritzdruck und den dazugehörigen resultierenden Maximalwert des Werkzeuginnendruckes. Die Vergrößerung des Düsenbohrungsdurchmessers führt zu einer plausiblen Veränderung, da die Druckdifferenz zwischen Einspritz- und Werkzeuginnendruck kleiner wird. Demnach ist die Druckübertragung in einem höheren Maß möglich. Die Vergrößerung um 1 mm führt zu einer Reduktion von ca. 11 % beim Einspritzdruck und einer Erhöhung von ca. 4 % beim Werkzeuginnendruck.

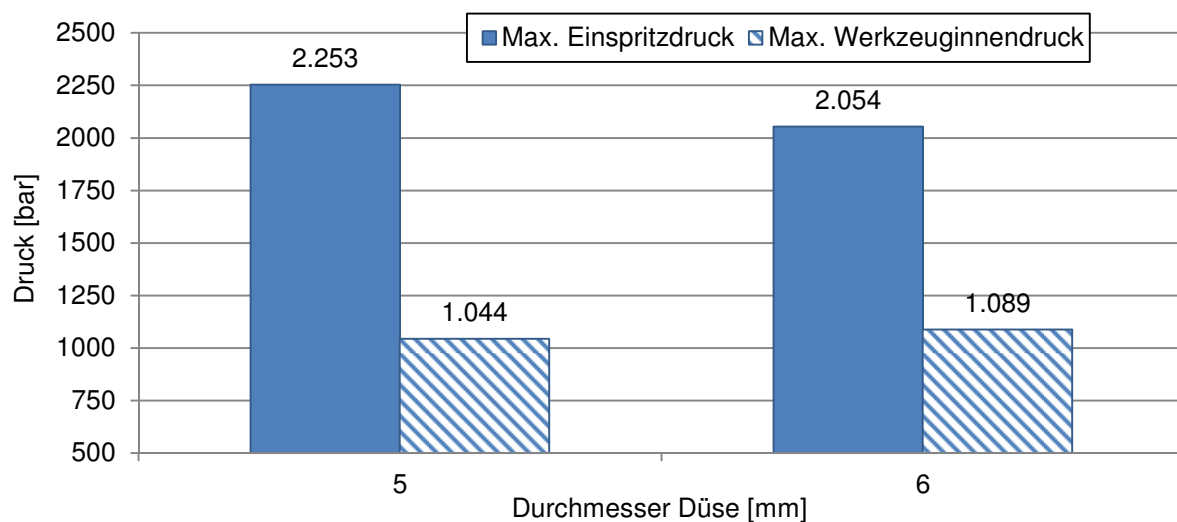


Abbildung 41: Maximaler Einspritz- und Werkzeuginnendruck bei Var. des Düsendurchmessers

Die Veränderung des Düsenbohrungsdurchmessers wirkt sich auch auf die Ausbildung der elektrischen Leitfähigkeit aus. Wie in Abbildung 42 dargestellt, ergeben sich leicht niedrigere Werte für den Materialwiderstand unstrukturierter Formteile durch den Einsatz des kleineren Bohrungsdurchmessers. Die Ausprägung der Streuung ist in beiden Fällen ähnlich und ausreichend gering. Die Reduktion des Materialwiderstandes beträgt in diesem Fall ca. 9 %.

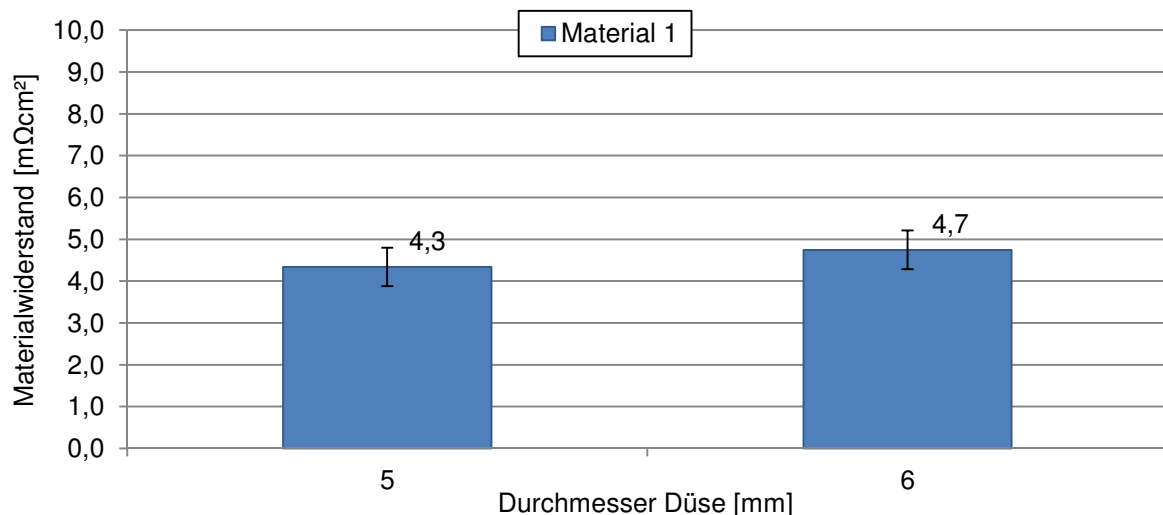


Abbildung 42: Materialwiderstand in Abhängigkeit des Düsendurchmessers

Das Resultat dieses Versuchs stimmt mit den Ergebnissen der Nachdruckwirkung überein. Zunächst wird durch die schlechtere Druckübertragung die Ausbildung eines leitfähigen Netzwerks weniger gestört als im Fall der 6 mm Düse. Darüber hinaus wird das Material bei kleineren Strömungsquerschnitten stärker gesichert, wodurch eine Temperaturerhöhung eintreten kann. Die Wirkung von Scherung und Temperatur wurde in vorausgegangenen Kapiteln bereits ausführlich erläutert. Die Differenz zwischen Einspritz- und Werkzeuginnendruck ist ein Indiz für eine veränderte Druckübertragung zwischen dem Schneckenorraum und der Kavität.

#### 4.4. Nachbearbeitungsprozess

Die bisher beschriebenen elektrischen Widerstände sind eine der wichtigsten Eigenschaften von BPP [Ka08]. Üblicherweise werden sämtliche spritzgegossenen Formteile, bei denen die elektrische Kontaktierung eine Schlüsselrolle spielt, spanend nachbearbeitet. Durch die Formfüllung sind die Randschichten des Formteils überwiegend mit Polymer angereichert, während im Kern die Füllstoffkonzentration deutlich größer ist [FM+11]. Die elektrische Kontaktierung zweier Formteile, wie es bei den BPHP der Fall ist, wäre ohne nachträgliche Bearbeitung der Kontaktflächen aufgrund der isolierenden Polymerrandschicht äußerst ungünstig.

Aus den genannten Gründen wurden verschiedene spanende Bearbeitungsverfahren in einer Versuchsreihe auf ihre Eignung überprüft. Zusätzlich sollte der Zusammenhang zwischen der Oberflächenrauheit und den resultierenden elektrischen Widerständen untersucht werden. 15 verschiedene Methoden zum Oberflächenabtrag wurden in diesem Versuch verglichen. Abbildung 43 zeigt je Bearbeitungsverfahren den erzielten Mittenrauwert  $R_a$ . Deutlich wird, dass die feinsten Oberflächen durch Nassschleifen sowie durch Fräsen erzeugt werden können. Zwischen den verschiedenen Schleifpapieren bestätigt sich der angenommene Trend, dass feinere Körnungen des Schleifpapiers zu feineren Oberflächenrauwerten führen. Die mit einem relativ harten Sandstrahlmedium sandgestrahlten Oberflächen waren durchweg nicht brauchbar (siehe Abbildung



43). Zum einen wurden nur sehr grobe Oberflächen erzeugt und zum anderen erhielten die Oberflächen eine zusätzliche Welligkeit und Unebenheit. Die Kontaktierung ist somit äußerst ungünstig. Die im dargestellten Versuch genutzten Sandstrahlverfahren zeigten aufgrund der harten Sandstrahlmedien keine befriedigenden Ergebnisse. Die Wahl weicherer Sandstrahlmedien kann zu anderen bzw. besseren Ergebnissen führen. Das Sandstrahlverfahren kann für die beschriebene Anwendung nicht abschließend bewertet werden.

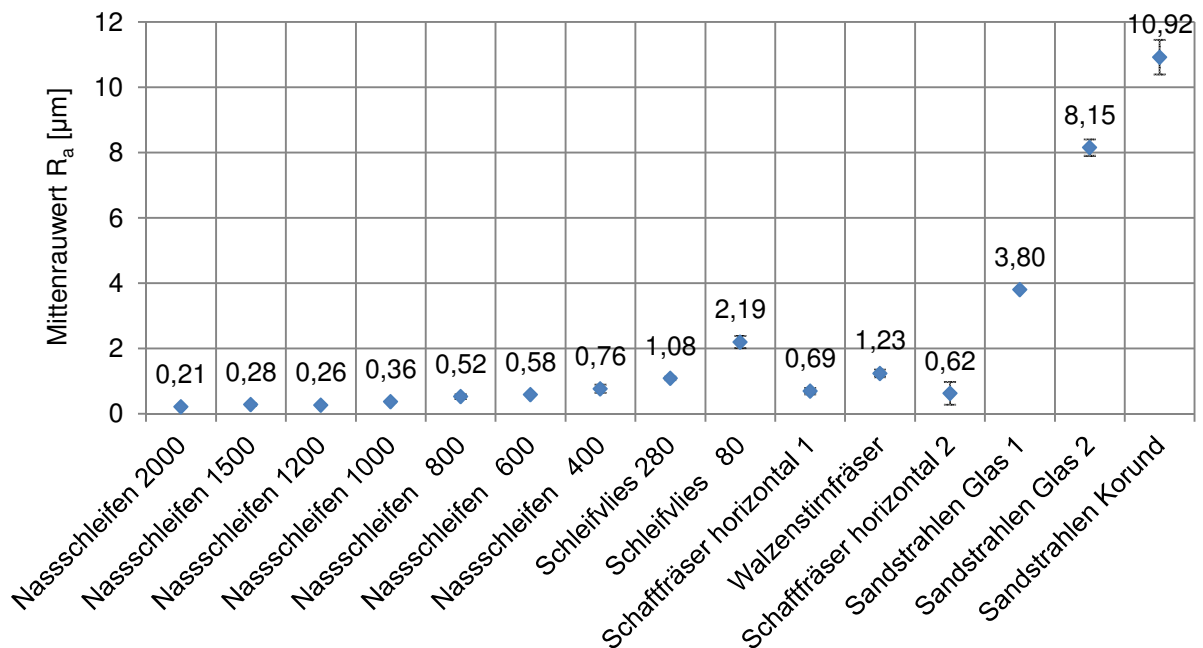


Abbildung 43: Erzielte Mittenrauwerte je Bearbeitungsverfahren

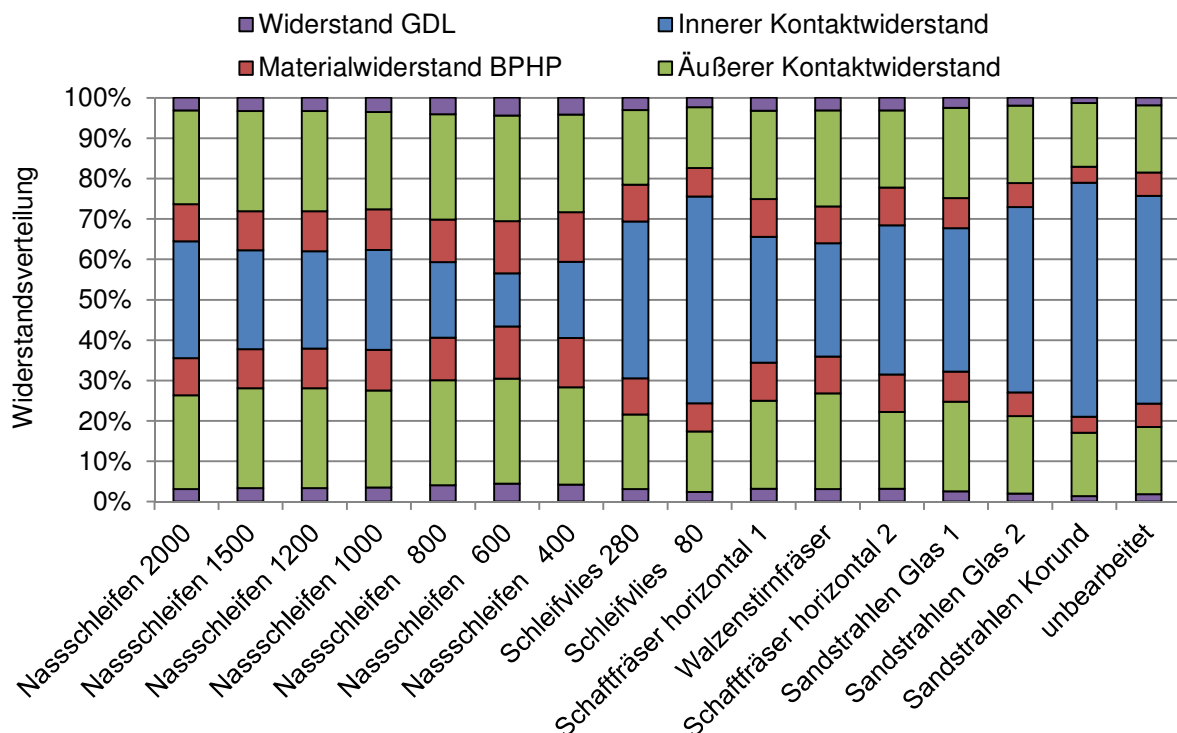


Abbildung 44: Widerstandsanteile einer assemblierten Bipolarplatte

Abbildung 44 zeigt pro Säule die Widerstandsanteile einer assemblierten BPP bestehend aus zwei BPHP. Ein beachtlicher Anteil am Gesamtwiderstand ist auf den Kontaktwiderstand zwischen zwei BPHP zurückzuführen. Auffällig ist außerdem, dass die inneren Kontaktwiderstände assemblierter BPP die stärkste Abhängigkeit bezüglich der Oberflächenbearbeitung aufweisen. Als Referenz ist am äußeren rechten Rand der Abbildung das Resultat unbearbeiteter BPHP zu sehen. Das Schleifverfahren P600 reduziert den inneren Kontaktwiderstand am stärksten. Die Reduzierung hat aufgrund des großen Anteils einen beachtlichen Effekt auf den Gesamtwiderstand.

Aus dem industriellen Umfeld ist bekannt, dass häufig das reproduzierbare Fräsverfahren zur Oberflächenbearbeitung eingesetzt wird. Die vorgestellten Ergebnisse sollen einen Anreiz geben, Kontaktflächen durch die Nutzung von Schleifverfahren zu optimieren. Die Auswahl des Verfahrens ist selbstverständlich auch unter wirtschaftlichen Aspekten zu treffen. Ein erwähnenswerter wirtschaftlicher Faktor ist neben der Produktivität der Verfahren der notwendige Gesamtfüllgrad der hochgefüllten Compounds. Gleichbleibende elektrische Eigenschaften können durch niedriger gefüllte Compounds erzeugt werden, wenn nachträglich das Produkt geschliffen anstatt gefräst wird. Da der Materialpreis zur Produktion von BPHP im Spritzgießverfahren erst bei sehr hohen Stückzahlen eine untergeordnete Rolle spielt, wird aktuell jede Möglichkeit teure Füllstoffe einzusparen begrüßt.

Mit einem möglichst hohen Automatisierungsgrad können auch die grundsätzlichen Nachteile des Schleifverfahrens reduziert werden. Manuelles Schleifen birgt die Gefahr fehlender Reproduzierbarkeit und fehlender Planparallelität der Kontaktflächen. Durch den Oberflächenabtrag können sich außerdem abgetragene Späne oder gelöste Schleifkörner in feinen Strukturen des Formteils ablagern, weshalb evtl. die Reinigung der Flächen nötig ist. Hintergründe, Versuchseinstellungen und die vollständige Interpretation der Ergebnisse sind in [2011f] dargestellt.

#### **4.5. Zwischenfazit Prozesstechnik**

Abschließend werden alle gewonnenen Erfahrungen aus den experimentellen Untersuchungen in einer übersichtlichen Darstellung zusammengefasst. Es wurden die wichtigsten Spritzgießparameter sowie Konditionierungs- und Nachbearbeitungsverfahren einbezogen, um einen vollständigen Überblick über die Zusammenhänge hinsichtlich bester elektrischer Eigenschaften zu erhalten. Ein Großteil der Untersuchungen erfolgte an unstrukturierten Probekörpern. An ergänzenden Stellen wurden schließlich auch Versuchsergebnisse anhand strukturierter BPHP präsentiert, wie bei der Untersuchung des Parameters Einspritzgeschwindigkeit.

Mit dem Konditionierungs- und Nachbearbeitungsprozess wurde die ganzheitliche Betrachtung des Spritzgießprozesses vervollständigt. Ziel dabei war immer, einen Produktionsprozess abzubilden und möglichst realistische Daten zu ermitteln. Bis zur Produktionsreife müssen weitere Aspekte betrachtet werden.

Die Gesamtheit der experimentellen Untersuchungen hat dazu geführt, dass ein verändertes Verständnis hinsichtlich der Ausbildung leitfähiger Strukturen in Kunststoffformteilen entstand. Es lässt sich festhalten, dass thermische Belastungen bei der Verarbeitung der hochgefüllten Compounds einen erheblichen Einfluss auf die Ausbildung der elektrischen Leitfähigkeit nehmen.

Durch den Polymerkettenabbau konnte in verschiedenen Experimenten eine Viskositätssenkung festgestellt werden. Diese wiederum begünstigte die Ausbildung der elektrischen Leitfähigkeit.

Abbildung 45 fasst die Wirkung aller untersuchten Effekte zusammen. Dabei bedeuten grüne Pfade eine positive Wirkung auf die Eigenschaft Materialwiderstand (Senkung), graue Pfade beschreiben, dass keine signifikanten Zusammenhänge bestehen. Die Effekte wurden bei sichtbarer Wirkung mit einem „+“ oder „-“ versehen, um deutlich zu machen, ob eine hohe oder geringe Stufeneinstellung eines einzelnen Faktor eine positive Wirkung hat.

Beispiel: Eine hohe Werkzeugtemperatur und niedriger Nachdruck reduzieren den Materialwiderstand. Zwei zusätzliche Abhängigkeiten wurden integriert, um zu zeigen, dass die Parameter Staudruck, Schneckendrehzahl, Schneckendesign und Einspritzgeschwindigkeit nur einen Einfluss haben, wenn die Zylindertemperatur gering ist bzw. wenn strukturierte oder unstrukturierte Formteile produziert werden.

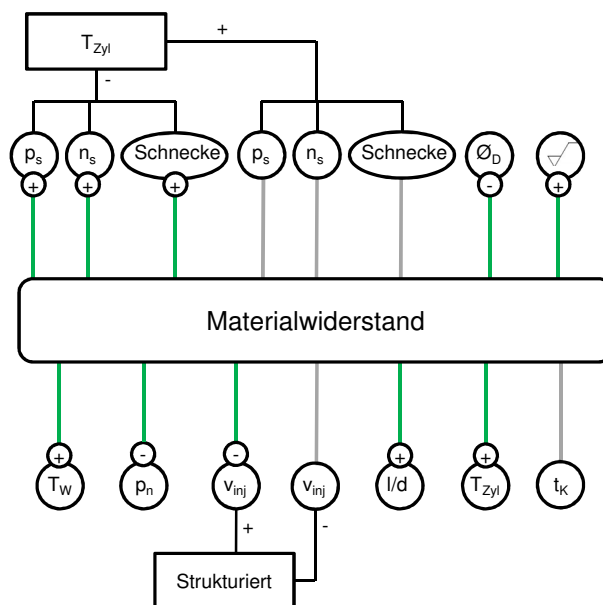


Abbildung 45: Zusammenfassung der Effekte auf den Materialwiderstand

$T_{Zyl}$ : Zylindertemperatur (alle Heizzonen und Düse),  $p_s$ : Staudruck,  $n_s$ : Schneckendrehzahl, Schnecke: Scherintensität der Schnecke,  $\varnothing_D$ : Düsenbohrungsdurchmesser,  $\sqrt{\phantom{x}}$ : Oberflächenbearbeitung,  $T_W$ : Werkzeugtemperatur,  $p_N$ : Nachdruck,  $v_{inj}$ : Einspritzgeschwindigkeit,  $l/d$ : Granulat  $l/d$ -Verhältnis,  $t_K$ : Kühlzeit, +: hohe Einstellung oder ja, -: geringe Einstellung oder nein

Basierend auf einer unveränderten Materialzusammensetzung (Material 1) konnten lediglich durch Prozesseinstellungen unstrukturierte Formteile mit einem spez. Materialwiderstand zwischen  $2,0 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$  und  $13,0 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$  erzielt werden. Hinzu kommt das Reduzierungspotential durch den Abtrag der nicht leitfähigen Randschichten, das jedoch nur anhand von strukturierten BPHP untersucht wurde. Aufgrund dieser Unterschiede lässt sich das komplette Reduzierungspotential nicht in einer Zahl ausdrücken. Der Spritzgießprozess und auch Folgeprozesse können einen erheblichen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften spritzgegossener Formteile nehmen.

Mit den erarbeiteten Erkenntnissen besteht einerseits die Möglichkeit, Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften zu nehmen und diese zu optimieren, andererseits teure Füllstoffe einzusparen. Durch die Kombination von Spritzgießparametern können weniger hoch gefüllte Compounds dennoch die gleichen elektrischen Eigenschaften erreichen wie vergleichbare höher gefüllte Compounds. Damit können bei der Materialbereitstellung erhebliche Kosten eingespart werden. Weitere Folgeprozesse laufen i.d.R. einfacher und robuster ab, wenn der Gesamtfüllgrad verringert wird. Allein die Angabe materialspezifischer Kennwerte zur elektrischen Leitfähigkeit eines Materials ist nicht ausreichend, sondern müssen immer im Kontext der prozessabhängigen Einflüsse gesehen werden.

Bei den möglichen Vergleichen zwischen den verschiedenen Materialien kann festgehalten werden, dass sich CNT anstelle des Sekundärfüllstoffes Ruß eignet, um geringe Materialwiderstände zu erzielen. In der vorgestellten Effektstudie konnten bei der Verarbeitung von Material 2 die geringsten Materialwiderstände an den Formteilen gemessen werden. Darüber hinaus ist das Verarbeitungsfenster von Material 2 größer als das von Material 1. Der Einsatz von CNT als Füllstoffe mit einem großen Aspektverhältnis bietet demnach mehrere Potentiale, die auch für BPP genutzt werden können.

## 5. Spritzgießsimulation hochgefüllter Thermoplaste

### 5.1. Strategien der Materialmodellbildung

Ein Materialmodell dient der Nachbildung des materialspezifischen Verhaltens oder der materialspezifischen Eigenschaften. Bei der Spritzgießsimulation bedeutet dies, dass die üblichen thermodynamischen und rheologischen Stoffdaten verwendet werden. Die Messdaten werden vor der Verwendung in gängige mathematische Modelle bzw. Funktionen überführt. Für die Beschreibung der Scherviskosität eines Kunststoffes werden daher die gemessenen Viskositätswerte in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit mit einer Funktion beschrieben. Gängige Beschreibungen für die Scherviskosität liefern der Carreau- oder Cross-Ansatz [Ca68, Mi10, CR08]. Die Literatur beschreibt zahlreiche Alternativen oder Abwandlungen und Erweiterungen der genannten Ansätze [BB+07].

In analoger Vorgehensweise können für die Spritzgießsimulation die Messdaten aus der pvT-Messung in Funktionen überführt werden. Beim Einsatz teilkristalliner Thermoplaste sind die Ansätze deutlich umfangreicher als die zuvor genannten Ansätze zur Beschreibung der Viskosität. Ein bewährter Ansatz ist der Tait-Ansatz, wobei die feste sowie die flüssige Phase separat betrachtet werden kann [DM88]. Zusätzlich kann Rücksicht auf die Steigung und Lage der beiden Bereiche genommen werden. Die Kristallisationstemperatur kann ebenfalls beachtet werden. Zahlreiche weitere Faktoren helfen bei der Anpassung des kristallinen Bereichs [YL+03].

Auf dem Markt erhältliche Simulationssoftware bietet weiterhin die Möglichkeit, temperaturabhängige Informationen zur spezifischen Wärmekapazität und zur Wärmeleitfähigkeit des Materials zu hinterlegen. Diese Eingaben erfolgen häufig tabellarisch, wodurch die Funktion  $c_p(T)$  mit einer definierten Anzahl von Stützstellen diskretisiert werden kann. Die Eingabe und Aufbereitung der Wärmeleitfähigkeit erfolgt analog.

Handelt es sich um einen thermoplastischen Standardkunststoff, reichen diese Daten unter Berücksichtigung prozessrelevanter Messprogramme aus. Um auf den Spritzgießprozess einzugehen, muss der Abkühlprozess bei der Ermittlung von pvT- und Wärmekapazitätsdaten zu Grunde gelegt werden. Auch die Kühlrate spielt eine bedeutende Rolle [Mo01].

Auf den Aufbau eines Prozessmodells soll hier nicht im Detail eingegangen werden. Es handelt sich größtenteils um die Übertragung aller relevanten Einstellungen, die auch an der Spritzgießmaschine vorgenommen werden. Je nach Software-Typ können bestimmte Parameter mehr oder weniger detailliert berücksichtigt werden.

Die gewünschten Ausgangsgrößen der Simulation eines Spritzgießprozesses sind i.d.R. die zeitliche Ausbreitung der Schmelze in der Kavität (Formfüllverhalten), die Prognose von Lufteinschlüssen sowie die Prognose von Bindenähten. Darüber hinaus können weitere Prozessgrößen abgeleitet

werden, wie z. B. der erforderliche Einspritzdruck, die notwendige Kühlzeit oder die Effizienz der Werkzeugtemperierung.

Die bislang beschriebene Strategie der Materialmodellbildung ist als Stand der Technik zu bezeichnen und wird vielfach industriell angewendet. Durch Erfahrungswissen können Simulationsergebnisse erzielt werden, die den Entwicklungsprozess eines Spritzgießwerkzeuges verkürzen können [Br09, Fi10]. Die Abweichungen beim Formfüllverhalten oder bei der Bestimmung des erforderlichen Einspritzdruckes liegen bei etwa  $\pm 10\%$ .

Die in dieser Arbeit beschriebenen, hochgefüllten Materialien können mit der beschriebenen konventionellen Vorgehensweise nicht ausreichend präzise berechnet werden. Aus diesem Grund gibt es verschiedene Ansätze für erweiterbare Materialmodelle. Häufig steht auch die Spritzgießsimulation in Kombination mit weiteren strukturmechanischen Berechnungen. Die Berechnung von Faserorientierungen aufgrund der Strömungsvektorverteilung im Formteil ermöglicht die Berücksichtigung anisotroper Bauteileigenschaften, die durch den Verarbeitungsprozess beeinflusst werden [GH+11]. Der Einsatz von Simulationssoftware hat nicht nur den Fokus auf die Simulation von Bauteileigenschaften sondern auch auf die Verbesserung der Prozesssimulation. *Thornagel* hat ein Simulationsmodell entwickelt, das zunächst aus der Spritzgießsimulation auftretende Druckbelastungen in den Strömungskanälen und in der Kavität berechnet. Aufgrund dieser Druckbelastungen wird anschließend eine strukturmechanische Berechnung der unter Belastung stehenden Strömungskanäle und Werkzeugkomponenten vorgenommen. Anschließend werden die Geometriemodelle anhand der berechneten Verformungen aktualisiert und eine erneute Spritzgießsimulation mit den wahren Strömungsquerschnitten durchgeführt [Th05].

### **Physikalisches Material- und Prozessmodell**

Unter einem physikalischen Material- und Prozessmodell wird häufig ein Modell verstanden, das einen physikalischen Prozess mit Hilfe eines mathematischen Modells beschreibt. Häufig beruhen diese Modelle auf einer Vielzahl von Messdaten. Annahmen und Korrekturfaktoren sind in diesem Modell nur in geringer Anzahl vorhanden. Der Unterschied gegenüber der konventionellen Modellierung liegt im Detaillierungsgrad.

Neben den thermodynamischen und rheologischen Stoffdaten werden in Abmusterungsversuchen an der Spritzgießmaschine weitere Daten gewonnen, die das Prozessmodell verfeinern. Moderne Spritzgießmaschinen bieten eine Fülle von Messdaten, die über gängige Schnittstellen ohne Verzug ausgewertet werden können. Eine hilfreiche Information kann die tatsächliche Schneckenbewegung während der Einspritz- und Nachdruckphase sein. Weiterhin können einige numerische Probleme behoben werden, indem die Achsbewegungen wie die der Schnecke genauer betrachtet werden. Aus den Messdaten des Schneckenweges lassen sich Informationen zur Schneckenvorlaufgeschwindigkeit und zur Schneckenbeschleunigung ableiten. Typische Anfahrstadien und Abbremsphasen können

somit prozessrealistisch berücksichtigt werden. Die Standardeinstellungen der Simulationssoftware nutzen an verschiedenen Stellen konstante Werte. Die Eingabe einer konstanten Einspritzgeschwindigkeit führt zu numerischen Problemen, da kurzzeitig mit einer unendlichen Beschleunigung gerechnet wird.

Zusätzlich können durch den Einsatz von Temperaturmesstechnik Informationen zum Wärmeübergang zwischen gebildeter Randschicht in der Kavität und dem Werkzeug bestimmt werden [AG+03, MA04]. In ähnlicher Weise können einzelne Prozessphasen beliebig genau betrachtet werden. Das Resultat ist ein Modell mit deutlich mehr Bezug zum Fertigungsverfahren. Kontraproduktiv sind jedoch die dadurch anfallenden Investitionskosten und der erheblich gesteigerte Aufwand bei der Datenermittlung (Installation der Sensorik und Auswertung).

### **Physikalisches Material- und Prozessmodell unter Berücksichtigung der Morphologie**

Eine Alternative, insbesondere bei stark anisotropen Materialien, besteht in der detaillierten Modellbildung unter Einbezug der Morphologie. Ein solches Modell basiert auf dem zuvor beschriebenen physikalischen Material- und Prozessmodell, geht jedoch deutlich detaillierter auf die Morphologie (Orientierungen und Anisotropie-Effekte) des nachzubildenden Materials ein. Verschiedene auf dem Markt erhältliche Produkte ermöglichen gesondert die Berücksichtigung von Form und Lage von Füllstoffen (z. B. Glasfasern) [AD+09].

Fokus der Entwicklungen auf dieser Mikroebene ist die Erweiterung der Gefüge- und Morphologiesimulation in die dritte Dimension. Ziel dieser Entwicklungen ist die Kopplung zwischen Spritzgießsimulation und der Simulation der strukturellen Eigenschaften anhand der Gefügebildung [HA+11, WH11].

Die Übertragung in die Praxis der industriellen Anwendung ist bisher nicht gelungen. Eine Barriere stellt möglicherweise die Komplexität des Modells dar, das viel Erfahrungswissen und Zeiteinsatz fordert. Zusätzlich sind für die Kopplung von rheologischen und mechanischen Eigenschaften mindestens eine weitere Software und eine weitere Lizenz notwendig.

Für das in dieser Arbeit entwickelte Materialmodell wird daher auf eine Variante gesetzt, die den Spritzgießprozess in den Vordergrund hebt und prozessrealistische Resultate erzielt. Die Mikroebene wird für den nachfolgend beschriebenen Ansatz nicht benötigt.

### **Prozess kalibrierbares Materialmodell**

In den folgenden Kapiteln werden schrittweise der Aufbau und die Funktion eines Prozess kalibrierbaren Materialmodells beschrieben. Die Vorteile und Grundlagen der physikalischen Modellbildung werden beibehalten und die beschriebenen Nachteile durch Prozessinformationen behoben.

Aufbauend mit den bereits beschriebenen Stoffdaten, die aus einer prozessrealistischen Messung stammen, ergänzt durch Messdaten aus dem Prozess, kann ein Materialmodell erstellt werden, das nicht nur für einen Betriebspunkt Gültigkeit hat, sondern in einem Fenster mit definierten Grenzen gültig ist. Hierzu ist es notwendig, eine Auswahl wichtiger Spritzgießparameter zu definieren, die als Variablen für ein Versuchsfenster dienen. In dieser Arbeit wird diese Methodik fortlaufend anhand eines zweidimensionalen Versuchsfensters mit den Faktoren SchneckenVorlaufgeschwindigkeit und Werkzeugtemperatur exemplarisch beschrieben.

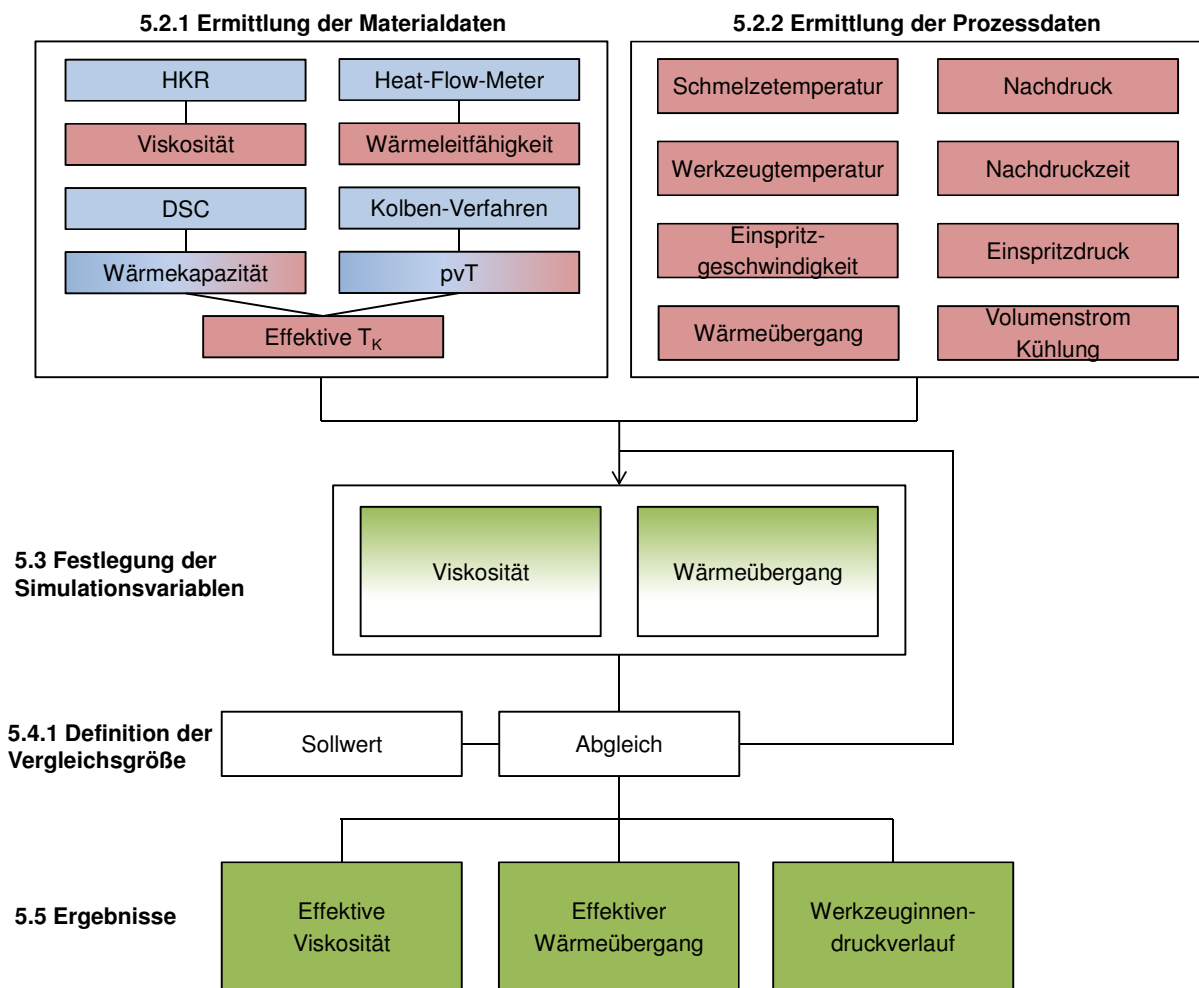


Abbildung 46: Schematischer Ablauf des kalibrierbaren Materialmodells

Im nächsten Schritt werden die Grenzen (Levelstufen) der einzelnen Faktoren gewählt. Hierbei ist es wichtig, die Grenzen an den realen Spritzgießprozess anzupassen. Die Grenzen sollen daher nur so weit gewählt werden, wie der Spritzgießprozess realistisch durchgeführt werden kann. Anhand einiger Variationsmöglichkeiten von Materialparametern ist es möglich, die Güte des Simulationsergebnisses anhand eines Optimierungskriteriums zu bewerten. In dieser Arbeit wurde der Fokus auf den Verlauf des Werkzeuginnendruckes während der Einspritz- und Nachdruckphase gelegt. Dieser Verlauf ist ohne die Kalibrierungsfunktion eine Schwachstelle der Simulation und führt zu einer fehlerhaften Berechnung der zeitlichen Ausbreitung der Schmelze. Es wird daher davon ausgegangen, dass zunächst dieser berechnete Verlauf dem gemessenen angepasst werden muss, bevor weitere



Optimierungsschritte erfolgen. Abbildung 46 zeigt den schematischen Aufbau eines Prozess kalibrierbaren Materialmodells, das nachfolgend detaillierter beschrieben wird. Die Gliederung der folgenden Kapitel folgt der abgebildeten Struktur.

## 5.2. Aufbereitung der Daten

Für die Spritzgießsimulation müssen im Vorfeld einige Vorbereitungen getroffen werden. Diese gliedern sich hauptsächlich in die Charakterisierung der Stoffdaten des eingesetzten Compounds und die Aufnahme der Prozessdaten aus realen Spritzgießprozessen. Nachfolgend wird für beide Bereiche die Datenermittlung beschrieben und die Besonderheiten aufgrund des hochgefüllten Materials hervorgehoben. Alle Daten beziehen sich auf ein hochgefülltes PP-Graphit-Ruß-Compound (Material 1).

### 5.2.1. Ermittlung der Materialdaten

#### Viskosität

Mit einem HKR der Göttfert Werkstoffprüfmaschinen GmbH wurden Viskositätsdaten bei drei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Dabei wurde anhand verschiedener Kapillaren (L/D: 10/1 bzw. 0,2/1) der Einlaufdruckverlust in Form der Bagley-Korrektur berücksichtigt. Die ermittelten Messpunkte wurden mit einer Beladung erzeugt und die Durchführungszeit der Messung betrug ca. 15 min. Der Zeitraum der Messung verursachte bei den Temperaturen 220 °C und 260 °C keine Probleme hinsichtlich des thermischen Abbaus des Materials. Bei 300 °C konnten Unregelmäßigkeiten im Druckverlauf während der Messung festgestellt werden, die auf den thermischen Abbau des Materials zurückgeführt werden.

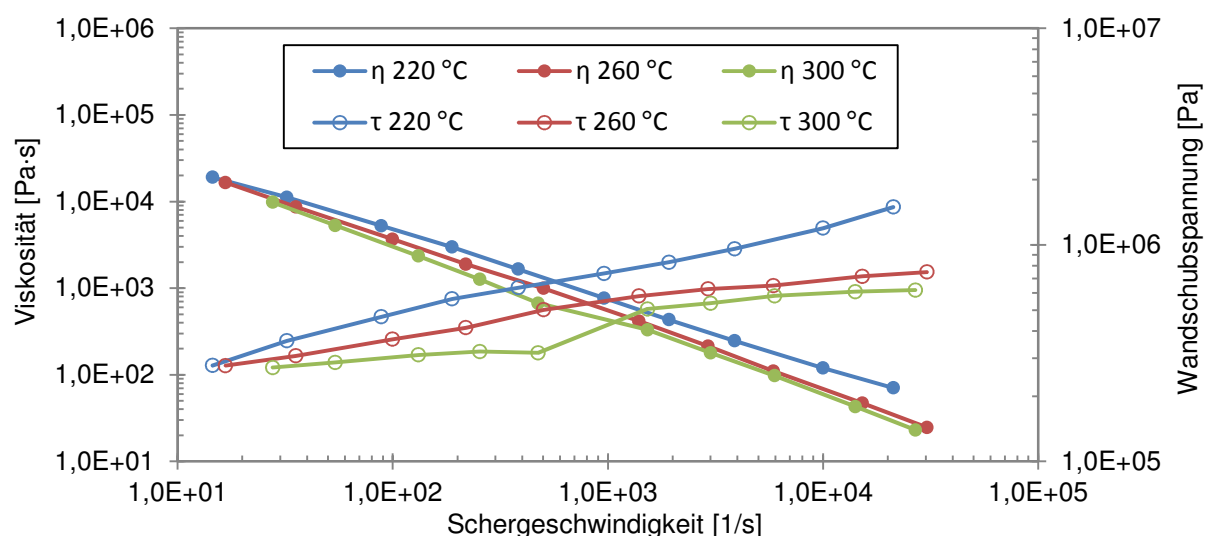


Abbildung 47: Gemessene Viskosität und Wandschubspannung des Compounds für die Simulation

Abbildung 47 stellt die ermittelten Daten in einem Diagramm dar. Dabei sind für drei Temperaturen jeweils die korrigierten Daten der Viskosität und die Wandschubspannung aufgetragen. Es fällt auf,

dass im überprüften Schergeschwindigkeitsbereich zwischen  $10^1$  1/s und  $3 \cdot 10^4$  1/s ein rein strukturviskoses Verhalten auftritt. Ein bei kleinen Schergeschwindigkeiten abflachender Verlauf, der auf einen ausgeprägten Nullviskositätsverlauf hindeutet, konnte nicht festgestellt werden. Zusätzlich wird ersichtlich, dass zwischen den gewählten Temperaturen nur ein geringer Viskositätsunterschied vorliegt. Die Temperaturabhängigkeit ist daher als gering zu bewerten.

Die Messdaten müssen im nächsten Schritt in eine parametrische Beschreibung überführt werden. Diese Übertragung wird durch die Schnittstellenmöglichkeiten der Simulationssoftware erforderlich. Der für die Simulation verwendete mathematische Ansatz zur Beschreibung der Viskosität des Materials ist das Cross-Arrhenius-Modell, das in den Gleichungen 7 und 8 dargestellt ist. Es besteht aus folgenden Faktoren bzw. Koeffizienten:

$B$ [Pa · s]	- Nullviskositätskonstante
$\tau^*$ [Pa]	- kritische Schubspannung
$n$ [–]	- Scherraten-Sensitivität
$T_b$ [K]	- Referenz-Temperatur
$d$ [ $\frac{1}{Pa}$ ]	- Koeffizient für Druckempfindlichkeit

$$\eta(T, \dot{\gamma}, p) = \frac{\eta_0(T, p)}{1 + \left(\frac{\eta_0 \cdot \dot{\gamma}}{\tau^*}\right)^{1-n}} \quad \text{Gl. 7}$$

$$\eta_0(T, p) = B \cdot e^{\left(\frac{T_b}{T} + d \cdot p\right)} \quad \text{Gl. 8}$$

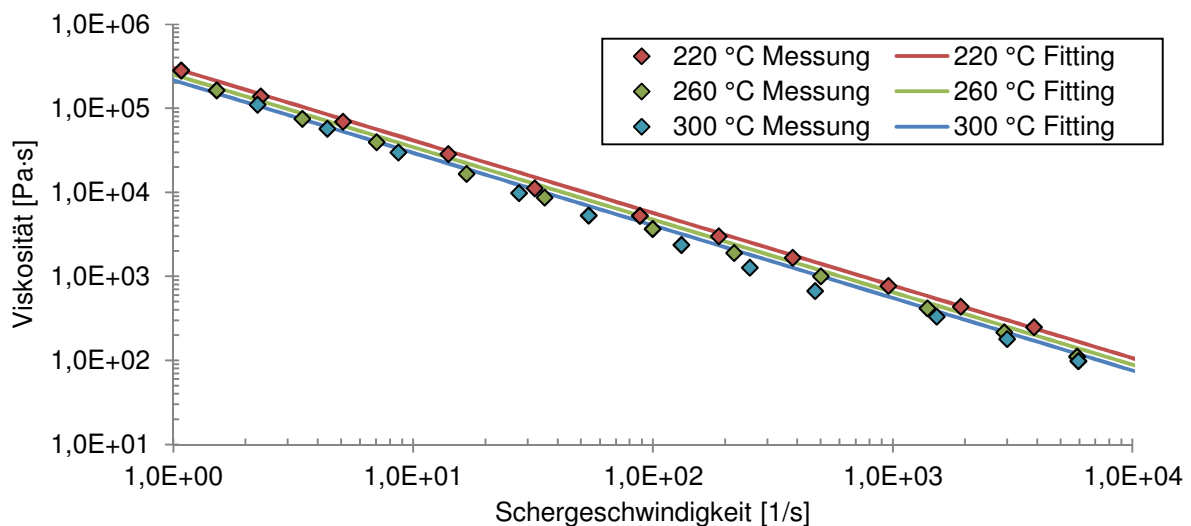


Abbildung 48: Curve-Fitting anhand der Cross-Arrhenius-Parameter

Die Werte der Modellparameter für das in Abbildung 48 dargestellte Curve-Fitting wurden wie nachfolgend in Tabelle 14 dargestellt gewählt:

Tabelle 14: Cross-Arrhenius-Parameter für das Curve-Fitting

Parameter	Wert
$B [Pa \cdot s]$	645
$\tau^* [Pa]$	48000
$n [-]$	0,137
$T_b [K]$	8800
$d [\frac{1}{Pa}]$	0

Zusätzlich ist es hilfreich für die Spritzgießsimulation zwei verschiedene Fittings für die Einspritz- und Nachdruckphase zu nutzen. Während der Einspritzphase könnte so das Best-Fit lediglich für den strukturviskosen Bereich hoher Schergeschwindigkeiten erstellt werden. Für die Nachdruckphase, bei der nur noch sehr geringe Schergeschwindigkeiten vorliegen, wäre ein separates Fitting für den Nullviskositätsbereich hilfreich. Die später simulierten Spritzgießzyklen haben Einspritzzeiten zwischen 0,3 s und 0,7 s, die Nachdruckzeit beträgt 5 s und ist somit vielfach länger als die Füllphase. Die Software lässt jedoch diese Separation nicht zu, weshalb ein Kompromiss für die Übereinstimmung beider Bereiche gewählt werden muss.

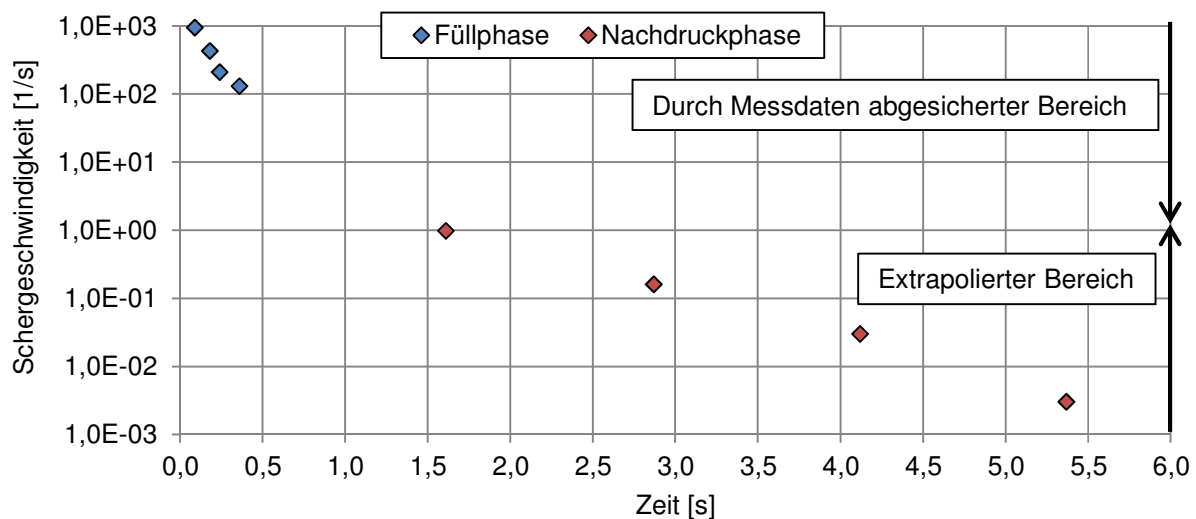


Abbildung 49: In der Simulation auftretende Mittelwerte der Schergeschwindigkeit

Ein weiterer wichtiger Punkt, weshalb diese Parameter variiert werden, ist die Unwissenheit über Viskositätsdaten bei sehr kleinen Schergeschwindigkeiten (0,001 - 1/s). Für das Optimierungskriterium Werkzeuginnendruckverlauf stellen geringe Scherraten eine beachtliche Rolle dar, da der Großteil des betrachteten Zeitraums in die Nachdruckphase fällt, wie aus Abbildung 49 ersichtlich wird. Zum Ausdruck kommt hierbei der Mittelwert der Scherrate aller Volumenelemente des Simulationsmodells zu verschiedenen Zeitpunkten der Einspritz- und Nachdruckphase. Während der Einspritzphase werden demnach Scherraten zwischen 1000 1/s und 100 1/s berechnet und während

der Nachdruckphase weitaus geringere Schergeschwindigkeiten zwischen 1/s und 0,001/s. Aus dieser Betrachtung wird deutlich, dass die üblichen Messdaten einer HKR-Messung nur zuverlässige Daten für die Einspritzphase liefern.

Das verwendete Cross-Arrhenius-Modell bietet durch Extrapolation Viskositätswerte für jede beliebige Scherrate, jedoch ohne zuverlässige Basis in Form von Messdaten. Der extrapolierte Verlauf der Viskositätskurve im kleinen Schergeschwindigkeitsbereich stellt somit einen Unsicherheitsfaktor für die Spritzgießsimulation dar. Für die verwendeten Spritzgießzyklen trägt die Nachdruckzeit einen deutlich größeren Anteil zur Zykluszeit im Vergleich zur Einspritzzeit bei, wodurch das Gewicht der korrekten Abbildung während der Nachdruckphase unterstrichen wird.

## pVT

Die ebenfalls für die Spritzgießsimulation äußerst wichtigen Daten hinsichtlich Druck, Volumen und Temperatur werden gewöhnlich in einem pVT-Diagramm dargestellt. Mit einem Kolbengerät der Göttfert Werkstoffprüfmaschinen GmbH wurden isobar für fünf verschiedene Druckstufen vT-Kurven jeweils im Abkühlprozess gemessen. Zuvor wurde die Probe auf 300 °C aufgeheizt um den anschließenden Kühlverlauf zu starten.

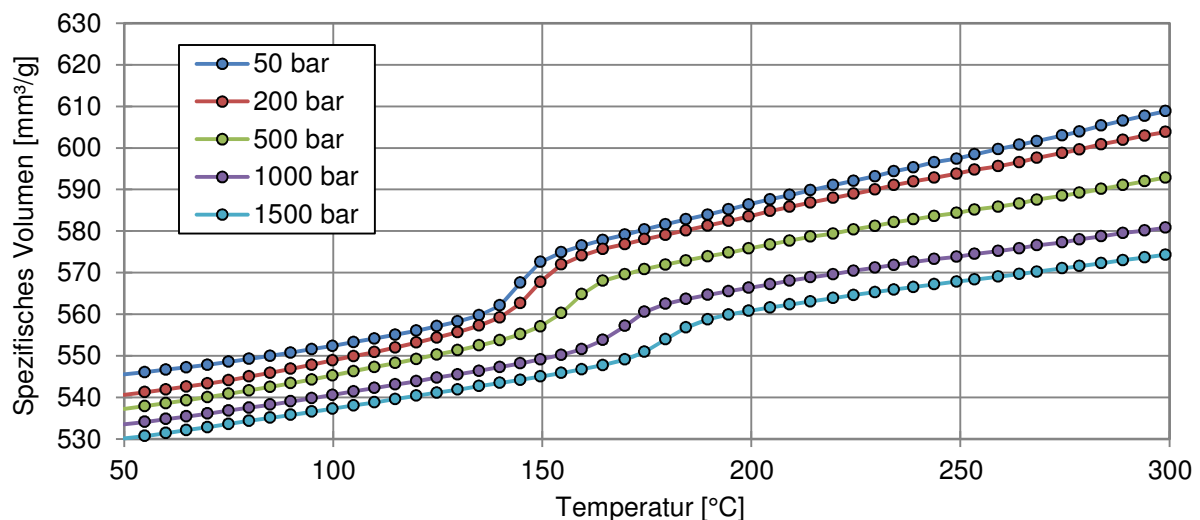


Abbildung 50: Isobare pVT-Abkühlkurven bei 13 K/min

Die Eigenschaften während der Abkühlphase entsprechen dem Spritzgießprozess, bei dem heiße Schmelze im Werkzeug abgekühlt wird. Ermittelte Daten aus einem Kühlverlauf sind daher gegenüber Aufheizkurven bevorzugt einzusetzen. Die Kühlrate betrug 13 K/min und es fällt auf, dass durch den Einsatz der Füllstoffe die Druckabhängigkeit bzw. die Kompressibilität abnimmt (siehe Abbildung 50). Die Kristallisationstemperatur weist dagegen eine hohe Abhängigkeit gegenüber Druckveränderungen auf. Die Differenz der Kristallisationstemperatur zwischen 1500 bar und 50 bar beträgt ca. 38 °C. Dieses Verhalten ist gegenüber dem ungefüllten PP nur geringfügig verschieden. Die Kristallisationstemperatur nimmt bei steigendem Füllstoffanteil zu. Im Vergleich des

hochgefüllten Compounds mit dem Matrix-PP verschiebt sich dieser Wert um ca. 10 °C zu höheren Temperaturen. In weiteren Messungen wurde der Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit untersucht. Hierzu wurde das gleiche Material (neue Probe) wieder auf 300 °C aufgeheizt und mit einer deutlich geringeren Kühlrate (2 K/min) abgekühlt. Es stellte sich heraus, dass die Kristallisationsvorgänge im Vergleich zu höheren Kühlraten früher einsetzen. Der Unterschied kann mit ca. 5-10 °C beziffert werden. Die prozessnahe Abkühlung (Kühlrate im Spritzgießwerkzeug) kann mit den üblichen Charakterisierungsverfahren nicht realisiert werden, hat aber eine deutliche Absenkung der Kristallisationstemperaturen zur Folge.

Das Modified-Tait-Modell wird nach der Ermittlung der Messdaten verwendet, um die Schnittstelle der Simulationssoftware zu bedienen. Dies erfolgt analog zu der beschriebenen Vorgehensweise zur Überführung der Viskositätsdaten. Das Modell ermöglicht die Charakteristik eines teilkristallinen Thermoplasts zu berücksichtigen. Eine Möglichkeit, die Abkühlgeschwindigkeit als Variable einzubeziehen besteht nicht. Die Grundparameter des Modells werden in Abbildung 51 dargestellt. Diese sind:

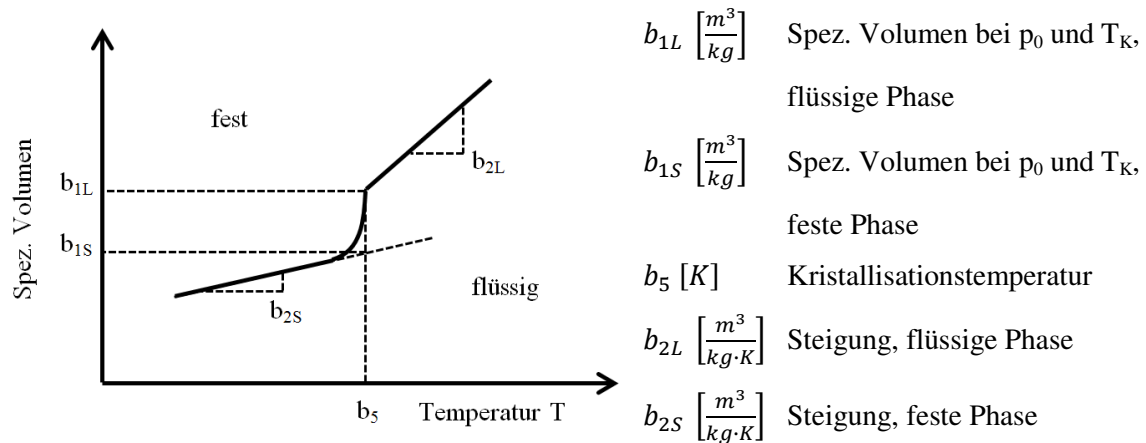


Abbildung 51: Grundparameter des Modified-Tait-Modells

Alle weiteren Parameter (insgesamt 13) ermöglichen die Nachbildung des Kristallisationsbereiches. Die folgenden Gleichungen 9-13 zeigen die formelmäßigen Zusammenhänge des Modells, das auch für die Spritzgießsimulation eingesetzt wurde.

$$v(p, T) = v_0(T) \cdot \left( 1 - 0,0894 \cdot \ln \left( 1 + \frac{p}{B(T)} \right) \right) + v_t(p, T) \quad \text{Gl. 9}$$

$$v_0(T) = \begin{cases} b_{1S} + b_{2S} \cdot (T - b_5), & \text{für } T \leq T_t \\ b_{1L} + b_{2L} \cdot (T - b_5), & \text{für } T > T_t \end{cases} \quad \text{Gl. 10}$$

$$v_t(p, T) = \begin{cases} b_7 \cdot e^{(b_8 \cdot (T - b_5) - b_9 \cdot p)}, & \text{für } T \leq T_t \\ 0, & \text{für } T > T_t \end{cases} \quad \text{Gl. 11}$$

$$B(T) = \begin{cases} b_{3S} \cdot e^{(-b_{4S} \cdot (T - b_5))}, & \text{für } T \leq T_t \\ b_{3L} \cdot e^{(-b_{4L} \cdot (T - b_5))}, & \text{für } T > T_t \end{cases} \quad \text{Gl. 12}$$

$$T_t = b_5 + b_6 \cdot p \quad \text{Gl. 13}$$

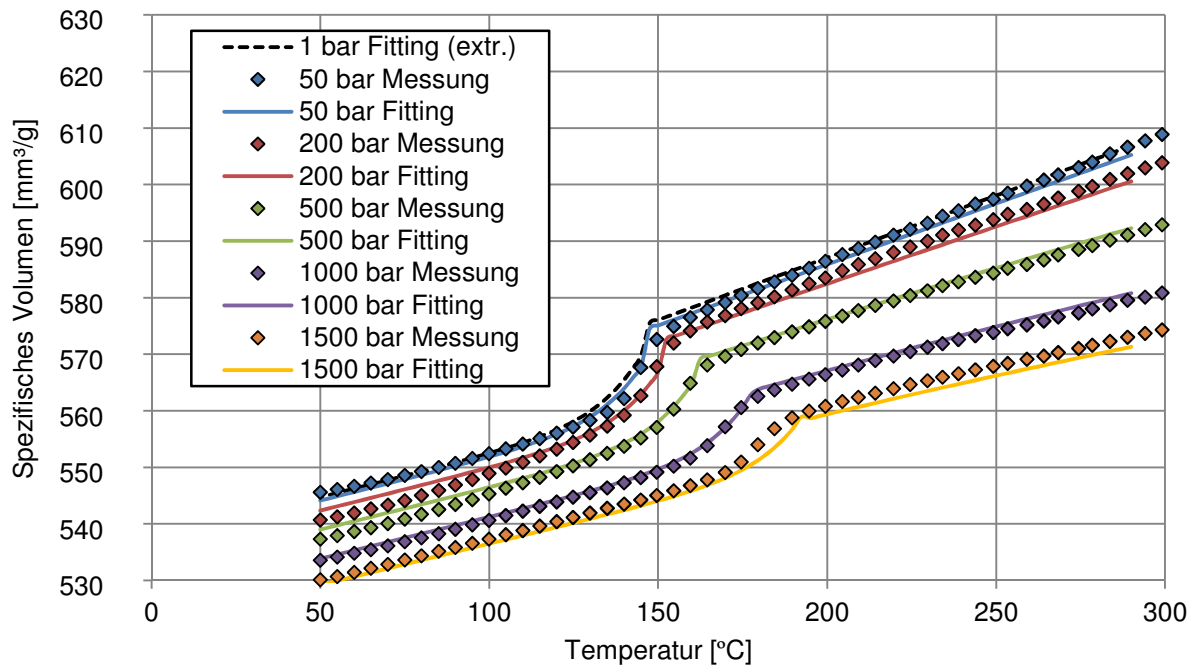


Abbildung 52: Curve-Fitting anhand der Modified-Tait-Parameter

Abbildung 52 stellt die Messdaten (Markierungspunkte) sowie die Kurven, die auf Basis des Modified-Tait-Modells erstellt wurden, dar. Aufgrund der flexiblen Einstellungsmöglichkeiten bietet sich eine gute Überdeckung mit den Messdaten, sodass der Fehler aufgrund der Überführung in Parameter klein gehalten werden kann. Die verwendeten Parameter werden nachfolgend in Tabelle 15 dargestellt.

Tabelle 15: Modified-Tait-Parameter für das Curve-Fitting

Parameter	Wert	Parameter	Wert
$b_{1L} \left[ \frac{m^3}{kg} \right]$	0,000575	$b_{4S} \left[ \frac{1}{K} \right]$	0
$b_{1S} \left[ \frac{m^3}{kg} \right]$	0,000559	$b_5 [K]$	418
$b_{2L} \left[ \frac{m^3}{kg \cdot K} \right]$	0,00000022	$b_6 \left[ \frac{K}{Pa} \right]$	0,00000033
$b_{2S} \left[ \frac{m^3}{kg \cdot K} \right]$	0,00000015	$b_7 \left[ \frac{m^3}{kg} \right]$	0,000011
$b_{3L} [Pa]$	257500000	$b_8 \left[ \frac{1}{K} \right]$	0,081
$b_{3S} [Pa]$	400000000	$b_9 \left[ \frac{1}{Pa} \right]$	0,000000027
$b_{4L} \left[ \frac{1}{K} \right]$	0,0032		

Unter dem Begriff Flash-DSC ist ein neuartiges Verfahren auf den Markt gekommen, das Kühlraten bis zu 240.000 K/min ermöglicht. So lässt sich jede prozessrealistische Kühlrate für Stoffdaten nachvollziehen, jedoch besteht ein Fehlerpotential hinsichtlich der Probenpräparation. Die

Probenmasse liegt für dieses Verfahren im Bereich zwischen 10 ng und 10 µg. Bei Betrachtung eines Compounds aus zwei oder mehr Bestandteilen ist die Bereitstellung einer repräsentativen Probe nicht trivial. Für das aufgebaute Simulationsmodell wurde mit konventionellen Charakterisierungsverfahren gearbeitet.

### Spezifische Wärmekapazität

Anhand eines DSC-Messgerätes wurden Proben des eingesetzten Compounds charakterisiert, um weitere Stoffdaten für die Spritzgießsimulation gewinnen zu können. Bei der Messung wurde wie bei der Ermittlung der pvT-Daten darauf geachtet, dass für die Simulation die Abkühlkurve zu betrachten ist. Um den Kühlverlauf messen zu können, wird die Probe daher zunächst aufgeheizt. Dieser Vorgang wurde ebenfalls aufgezeichnet, sodass der Shift des Maximums der Aufheiz- und Abkühlkurve sichtbar wird. Beim Kühlen mit einer Kühlrate von 30 K/min wurde das Maximum bei 132 °C ermittelt (siehe Abbildung 53). Der weitere Verlauf unterhalb und oberhalb der Kristallisation bleibt unverändert und unabhängig von der Unterscheidung Heiz- bzw. Kühlprozess. Das Niveau der spezifischen Wärmekapazität liegt beim verwendeten Compound deutlich niedriger als das Niveau reiner Thermoplaste.

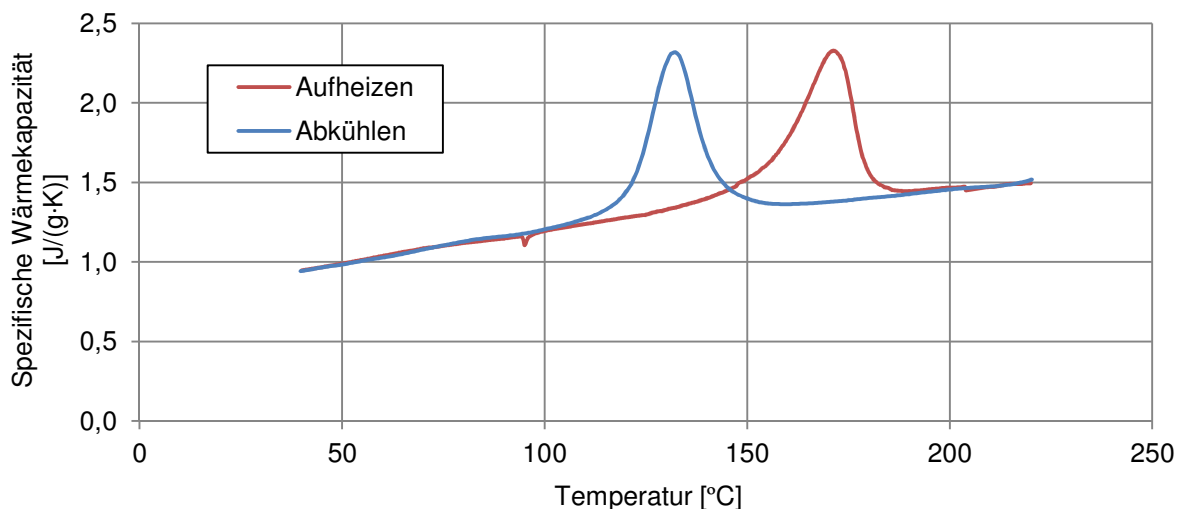


Abbildung 53: Messdaten einer DSC-Analyse am Compound

Die zuvor beschriebenen Stoffdaten Viskosität und pvT-Verhalten mussten in mathematische Zusammenhänge bzw. Funktionen überführt werden. Die Aufbereitung der DSC-Messdaten erfolgte in bis zu 25 Datenpunkten in tabellarischer Form. Da nur der Bereich der Kristallisation einen höheren Anspruch als eine lineare Approximierung erfordert, wurde dieser Bereich mit der Großzahl der zur Verfügung stehenden Datenpunkte diskretisiert (siehe Abbildung 54). Der Punkt der höchsten Temperatur bezieht sich auf die für die relevanten Spritzgießprozesse verwendeten Schmelzetemperaturen und musste daher extrapoliert werden. Die Charakterisierung des Abkühlverlaufs im DSC-Verfahren deckt den Temperaturbereich zwischen 220 °C und 40 °C ab.

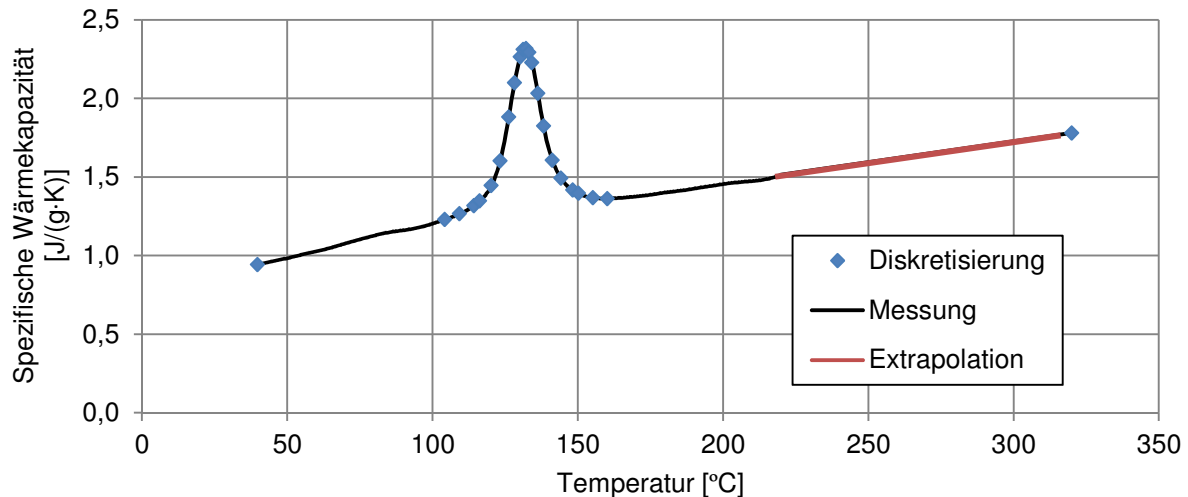


Abbildung 54: Diskretisierung der DSC-Messdaten

### Wärmeleitfähigkeit

Zur Abbildung aller relevanten Materialeigenschaften für die Spritzgießsimulation wird nun noch die Wärmeleitfähigkeit ergänzt. Der Messwert  $17,2 \text{ W/(m·K)}$  wurde bei Raumtemperatur ( $23 \text{ °C}$ ) mit der Laser-Flash-Methode nach ASTM E 1461-01 ermittelt. Aus dem Zentrum der vorgestellten Rechteckplatte ( $60 \times 60 \times 2 \text{ mm}^3$ ) wurde eine zylindrische Münze mit einem Durchmesser von  $12,7 \text{ mm}$  gefräst, die als Probekörper eingesetzt wurde. Eine zusätzliche Vorbehandlung oder Oberflächenpräparation wurde nicht vorgenommen. Der Messwert ist daher ein Maß für die Wärmeleitfähigkeit eines spritzgegossenen, flächigen Formteils quer zur Richtung der Formfüllung.

Das anisotrope Verhalten des Compounds kann in der Spritzgießsimulation nur indirekt berücksichtigt werden, indem Korrekturen an der Prozessgröße Wärmeübergangskoeffizient vorgenommen werden. Innerhalb des Materials gilt bei dieser Betrachtungsweise ein isotropes Werkstoffverhalten. Der Wärmeübergangskoeffizient hingegen ermöglicht die Einstellung des Wärmeaustausches mit dem Spritzgießwerkzeug quer zur Fließrichtung. Raumrichtungsabhängige Stoffdaten können nicht genutzt werden obwohl diese Vorgehensweise zu bevorzugen ist. Eine Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit kann ausgeschlossen werden [AB+12].

### Effektive Kristallisationstemperatur ( $b_5$ bzw. $T_K$ )

Die eingesetzten Compounds basieren alle auf einem teilkristallinen PP, weshalb die Kristallisationstemperatur eine wichtige Rolle für die Spritzgießsimulation darstellt. Diese charakteristische Temperatur tritt bei den Stoffdaten pVT und bei der spezifischen Wärmekapazität in den Fokus und muss für beide Messdatensätze in Modelle überführt werden.

Bei der Charakterisierung ist mehrfach aufgefallen, dass unterschiedliche Kristallisationstemperaturen bei der pVT-Messung und Messung der spezifischen Wärmekapazität ermittelt wurden (Vgl. Abbildung 50 und Abbildung 53). Abbildung 55 zeigt berechnete vT-Kurven bei fünf verschiedenen



Druckstufen und die spezifische Wärmekapazität des gleichen Materials, jeweils als Fitting während eines Abkühlprozesses. Die dargestellten Datensätze stellen jeweils Eingangsgrößen für das Simulationsmodell dar.

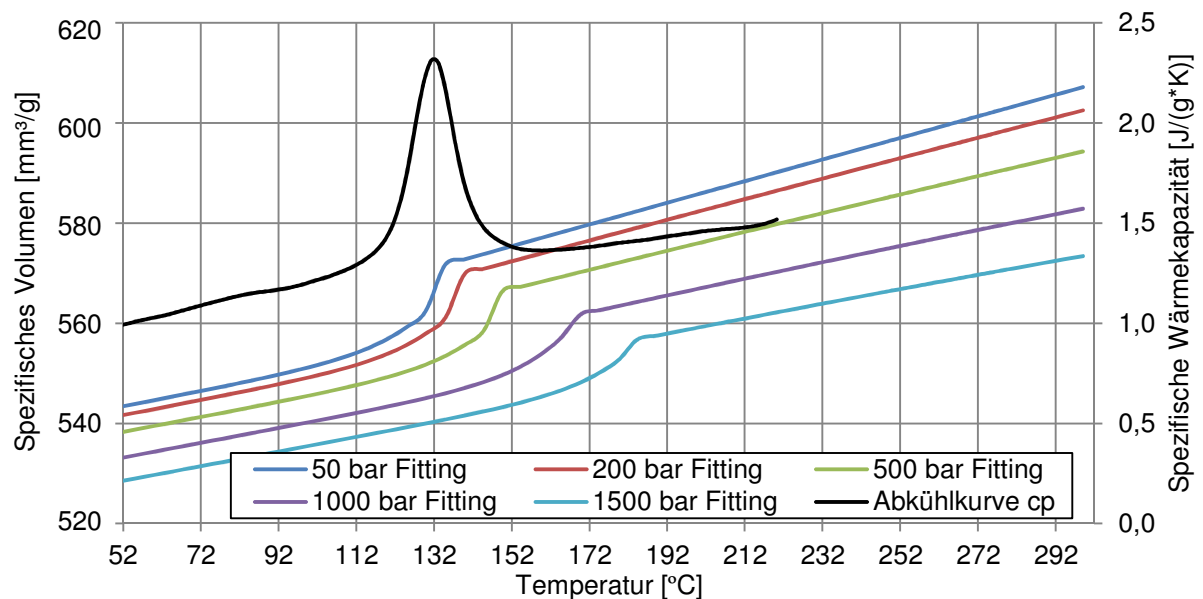


Abbildung 55: Effektive Kristallisationstemperatur des hochgefüllten Compounds

Es fällt dabei auf, dass die Peaktemperatur der spezifischen Wärmekapazität (132 °C) unterhalb der Kristallisationstemperatur der 50 bar Kurve (148 °C) liegt. Die Differenz hat ihre Ursache in unterschiedlichen Kühlraten beider Verfahren ( $p_vT$ : 13 K/min und  $c_p$ : 30 K/min). In der Literatur, sowie in Materialdatenbanken ist jedoch auffällig, dass diese Differenz i.d.R. als potentieller Fehler, hingenommen bzw. nicht beachtet wird. Der Unterschied zwischen der 50 bar Kurve und der für 1 bar extrapolierten Kurve ist sehr gering und daher nebensächlich (siehe Abbildung 52). Die effektive Kristallisationstemperatur wird nach dieser Betrachtung auf 132 °C festgelegt, da sonst Messfehler im Materialmodell einfließen (siehe 8.2). Die Steigung der  $p_vT$ -Kurven im flüssigen sowie im festen Bereich wird konstant gehalten. Über den Faktor  $b_5$  (siehe Abbildung 51) wird die Kristallisationstemperatur entlang der Geraden der  $p_vT$ -Kurve zu tieferen Temperaturen verschoben. Für die Modellbildung wird demnach nicht der komplette Kurvensatz zu kleineren Temperaturen verschoben. Druckabhängige Daten für die effektive Kristallisationstemperatur konnten nicht berücksichtigt werden.

### 5.2.2. Ermittlung der Prozessdaten

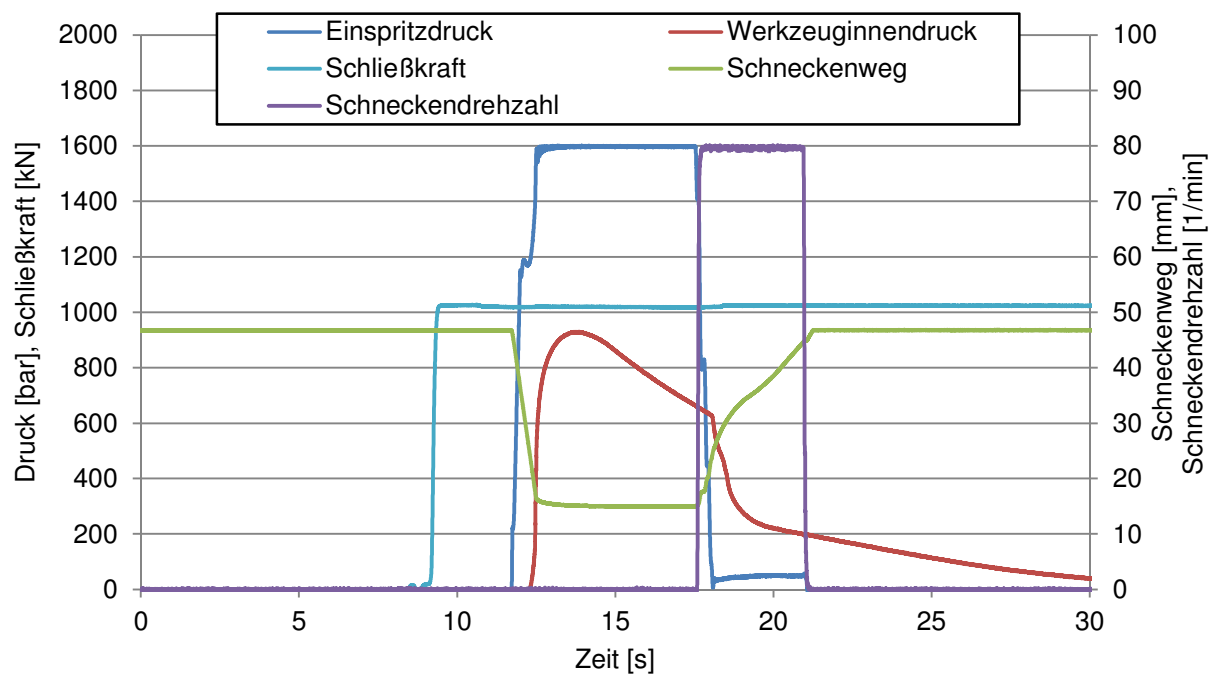
Anhand der in Tabelle 16 angegebenen Versuchseinstellungen wurden alle relevanten Messdaten für die Spritzgießsimulation im Experiment ermittelt. Weitere Daten zu den Prozesseinstellungen und zur Zykluscharakteristik können Abbildung 56 entnommen werden. Die Abbildung verdeutlicht die Zeitanteile der einzelnen Zyklusphasen und die Druckniveaus des Einspritz- und Werkzeuginnendruckes. Anhand der Spritzgießprozessparameter Einspritzgeschwindigkeit und

Werkzeugtemperatur soll exemplarisch dargestellt werden, dass anhand gemessener Daten aus einem Spritzgießprozess ein Material- und Prozessmodell kalibriert werden kann. Die Levelstufen wurden dabei mit dem Kompromiss definiert, die es zum einen zulassen, dass Änderungen im Zielsignal Werkzeuginnendruckverlauf sichtbar werden, zum anderen plausibel für reale Spritzgießprozesse sind.

*Tabelle 16: Versuchseinstellungen des 2<sup>2</sup> Versuchsplans*

Nr.	Schneckenvorlaufgeschwindigkeit	Werkzeugtemperatur
	[mm/s]	
1	40	110
2	80	110
3	40	130
4	80	130

Die zwei Faktoren mit je zwei Levelstufen ermöglichen den Aufbau eines zweidimensionalen Versuchsfensters, wobei die Einstellungen die Eckpunkte darstellen. Es wird davon ausgegangen, dass bei erfolgreicher Kalibrierung der Eckpunkte alle Kombinationsmöglichkeiten innerhalb des Versuchsfensters ebenfalls kalibriert sind. Für ein zweidimensionales Fenster bedeutet dies z. B. die Flächenmitte oder die Kantenmitten.



*Abbildung 56: Messwerte eines Spritzgießzyklus am Beispiel des Versuchspunktes 3*

Das Ziel ist die Bestätigung, dass anhand eines Prozess kalibrierten Modells Prognoseberechnungen zur Reduzierung des Mess- und Versuchsaufwandes ermöglicht werden können. Die Denkweise der Modellierung ist nicht auf zwei Faktoren beschränkt und kann mit anderen relevanten Prozessparametern substituiert oder ergänzt werden. Nachfolgend werden der Aufbau und die

Funktion des Modells anhand der zwei vorgestellten Parameter beschrieben. Die vorgestellte Rechteckplatte (60 x 40 x 4 mm<sup>3</sup>) wurde als Geometriemodell ausgewählt und in allen folgenden Ausführungen für den Aufbau des Prozess kalibrierten Materialmodells genutzt.

Weitere Zykluseinstellungen, die der Abbildung nicht entnommen werden können sind wie folgt:

- Zykluszeit: 52,5 s
- Nachdruckzeit: 5,0 s
- Düsen- und Heizzonentemperatur: 320,0 °C
- Kühlzeit: 40,0 s
- Staudruck: 50,0 bar

### 5.3. Festlegung der Simulationsvariablen

Um die Ergebnisse der Spritzgießsimulation den gemessenen Zielgrößen anzupassen, werden einige Parameter im Material- und Prozessmodell als in Grenzen variabel definiert. Zu diesen Optimierungsvariablen zählen die Viskosität der Schmelze sowie der Wärmeübergangskoeffizient. Im Folgenden werden die ausgewählten Variablen vorgestellt.

#### 5.3.1. Viskosität

In Abschnitt 5.2.1 wurde bereits das verwendete Cross-Arrhenius-Modell vorgestellt. Die folgenden Erläuterungen sollen eine Erklärung liefern, in welcher Form und mit welchem Hintergrund die Viskositätsdaten für die Simulation anhand des Modellparameters  $T_b$  verändert wurden.

Eine Messung bei 260 °C ergibt die in Abbildung 57 dargestellten Mess- und Berechnungswerte für die Viskosität und die Wandschubspannung unter Anwendung der für newtonsche Flüssigkeiten gültigen Gleichungen (Gl. 14 und 15) zur Ermittlung der scheinbaren Größen für die Schubspannung und die Schergeschwindigkeit.

$$\tau_{ap} = \frac{r}{2\Delta l} \cdot \Delta p \quad \text{Gl. 14}$$

$$\dot{\gamma}_{ap} = \frac{4}{\pi \cdot r^3} \cdot Q \quad \text{Gl. 15}$$

Zur Berücksichtigung des strukturviskosen Verhaltens des Kunststoffes, wird anschließend die Weissenberg-Rabinowitsch Korrektur angewendet. Nach der Durchführung des Korrekturverfahrens werden die berechneten Viskositäten und Schubspannungen als wahre Größen bezeichnet. Neben der Weissenberg-Rabinowitsch Korrektur gibt es weitere prozessabhängige Korrekturverfahren. Bei der Ermittlung rheologischer Daten wird i.d.R. die Bagley-Korrektur vorgenommen, um Einlaufdruckverluste beim Einströmen in die Kapillare zu berücksichtigen. Ohne die Korrektur wird die Kraft, die zur elastischen Verformung der Schmelze erforderlich ist gemessen und es werden als Folge zu hohe Werte für die Viskosität angenommen.

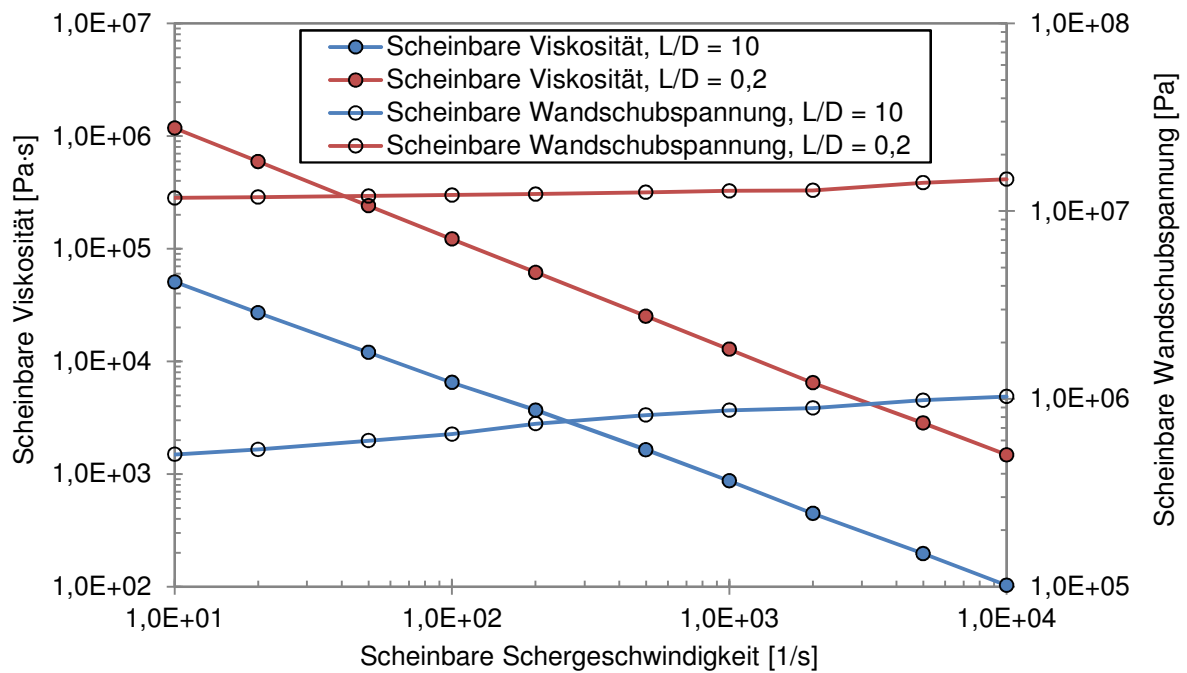


Abbildung 57: Am HKR ermittelte, scheinbare Viskositätsdaten des Compounds

Ohne Bagley-Korrektur ist demnach ein prozessabhängiger Widerstand inbegriffen, der sich aufgrund geometrischer Bedingungen einstellt. Nach der Anwendung der Bagley-Korrektur beziehen sich die berechneten Daten rein auf das Materialverhalten und berücksichtigen keine Prozessabhängigkeiten. Da Spritzgießprozesse hochdynamisch sind und auch mehrere Querschnittsveränderungen zwischen dem Flansch der Plastifiziereinheit und der Kavität auftreten, sind Daten ohne Verknüpfung mit dem Verarbeitungsprozess nicht zielführend (Vergleich Einlauf in eine Kapillare). Das eingesetzte hochgefüllte Compound verstärkt diese Abhängigkeit zusätzlich. Die scheinbaren Viskositätsdaten liegen auf einem höheren Niveau als die nach Bagley- und Weissenberg-Rabinowitsch korrigierten Werte.

Bei zusätzlicher Betrachtung der ebenfalls bei 260 °C ermittelten Bagley-Geraden in Abbildung 58, wird der große Unterschied zwischen der wahren Viskosität und der prozessabhängigen Viskosität, hier HKR-Messung, deutlich. Zwei verschiedene Kapillaren, die jeweils für zehn verschiedene Schergeschwindigkeiten eingesetzt wurden, verdeutlichen den Druckverlust aufgrund der Geometrie bzw. des Prozesses. Abhängig von der eingestellten Schergeschwindigkeit liegen Druckdifferenzen zwischen 95 bar und 120 bar bei Verwendung der „Nulldüse“ vor.

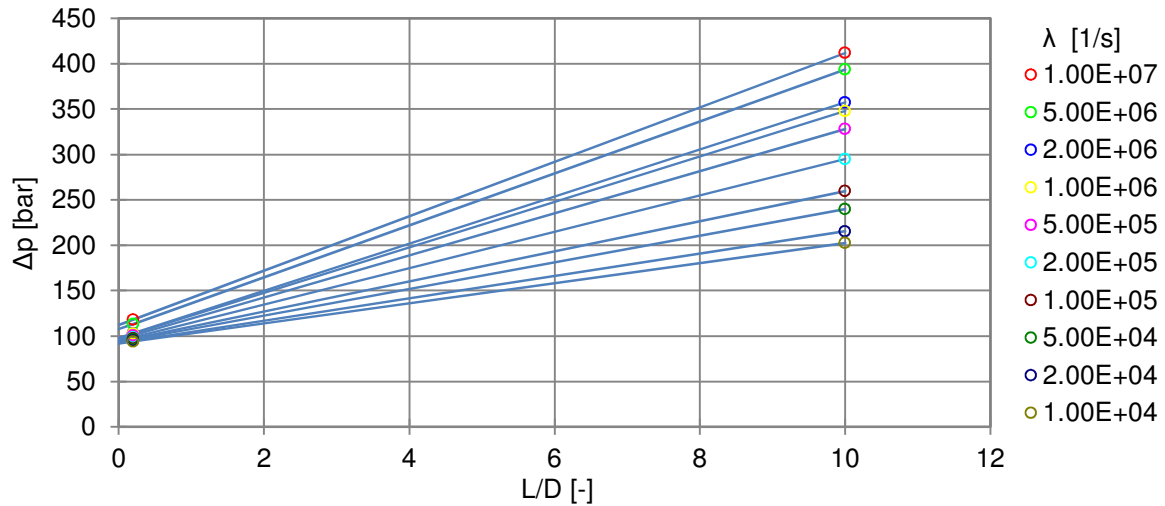


Abbildung 58: Bagley-Geraden zur Korrektur der Einlaufdruckverluste

Eine weitere Prozessabhängigkeit wird im Cross-Arrhenius-Modell nicht berücksichtigt. Die angesprochenen Veränderungen im Strömungsquerschnitt sowie das Angussverteilersystem der Rechteckplatte verursachen nicht nur Scherung sondern auch Dehnung. Das Viskositätsmodell ermöglicht nur die Eingabe gemessener Scherviskositätsdaten und nicht die der Dehnviskosität. Neben dem grundsätzlich höheren Niveau der Dehnviskosität gegenüber der Scherviskosität kann je nach Polymer eine zusätzliche Dehnverfestigung bei höheren Schergeschwindigkeiten auftreten [Mü79, BR92, Ku99]. Die beiden beschriebenen Diskrepanzen zwischen der Abbildungsmöglichkeit (Querschnittveränderungen und Dehnviskosität) des Cross-Arrhenius-Modells und den tatsächlich auftretenden, prozessabhängigen Strömungsverhältnisse führen dazu, dass höhere Viskositätsdaten als gemessen eingesetzt werden müssen. Das Viskositätsmodell, das zu einer bestmöglichen Abbildungsgenauigkeit des Werkzeuginnendruckverlaufes führt, wird nachfolgend als *effektive Viskosität* bezeichnet. Die effektive Viskosität ist kein Stoffwert, sondern ein Modellparametersatz, der die genannten Diskrepanzen bestmöglich berücksichtigt.

Zu höheren Werten verschobene Viskositätsdaten werden zusätzlich bei der Betrachtung der berechneten Cogswell-Dehnviskosität bekräftigt. Abbildung 59 stellt die korrigierte Scherviskosität und die berechnete Dehnviskosität nach *Cogswell* des gleichen Materials im Vergleich dar [Co72, KV91]. Der Zusammenhang zwischen den Scherviskositätsdaten und der berechneten Dehnviskosität nach *Cogswell* wird in den Gleichungen 16 und 17 wiedergegeben. Dabei wird deutlich, dass sich die Kurven parallel verschieben und im betroffenen Schergeschwindigkeitsbereich die Dehnviskosität im Vergleich eine Zehnerpotenz höher liegt als die Scherviskosität.

$$\mu = \frac{9 \cdot (n + 1)^2 \cdot \Delta p_{ent}^2}{32 \cdot \eta_{ap} \cdot \dot{\gamma}_{ap}^2} \quad \text{Gl. 16}$$

$$\dot{\epsilon} = \frac{4 \cdot \eta_{ap} \cdot \dot{\gamma}_{ap}^2}{3 \cdot (n + 1) \cdot \Delta p_{ent}} \quad \text{Gl. 17}$$

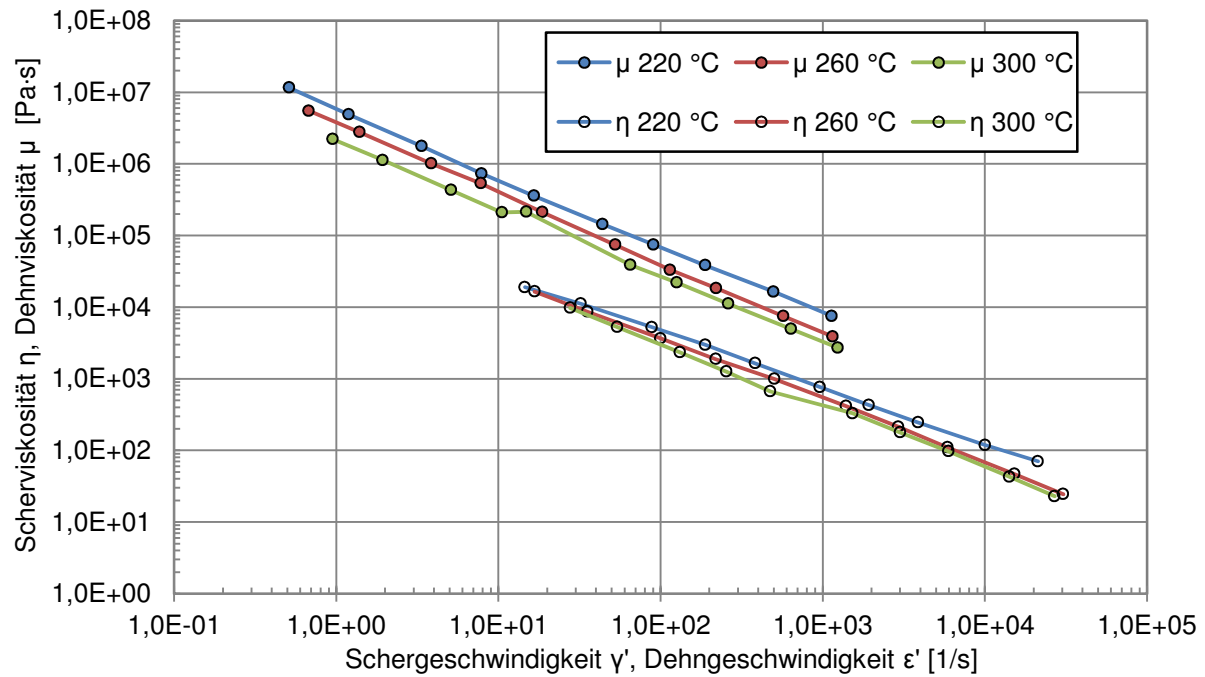


Abbildung 59: Wahre Scherviskosität und Dehnviskosität nach Cogswell im Vergleich

Im Folgenden wird die Auswirkung des Faktors  $T_b$  grafisch verdeutlicht. Für eine bessere Übersicht sind in Abbildung 60 für die gemessene Scherviskosität und die berechnete Dehnviskosität jeweils nur für eine Temperatur aufgetragen. Beide auf Messdaten basierende Datenreihen sind zusätzlich mit einem Curve-Fitting anhand des Cross-Arrhenius-Modells versehen. Die Parameter  $n$ ,  $\tau^*$  sowie  $B$  wurden konstant gehalten. Nur der Parameter  $T_b$  wurde von 8800 K auf 18000 K erhöht und führt zu einer guten Abbildung der Dehnviskosität (siehe Tabelle 14).

Diese Veränderung soll verdeutlichen, dass die Variation dieses Faktors ausreichend ist, um eine plausible Veränderung im Viskositätsmodell zu erzielen. Die leichte Steigungsabweichung kann anhand des Faktors  $n$  korrigiert werden, die Korrektur wird aufgrund der undurchsichtigeren Vergleichbarkeit jedoch nicht vorgenommen. Zuvor wurde beschrieben, dass beide Verformungsarten (Scherung und Dehnung) aufgrund des Prozesses und der Geometrie vorliegen, und beide Arten anteilig an den resultierenden Eigenschaften beteiligt sind. Dies bedeutet, dass die effektive Viskosität zwischen den beiden Kurven erwartet wird.

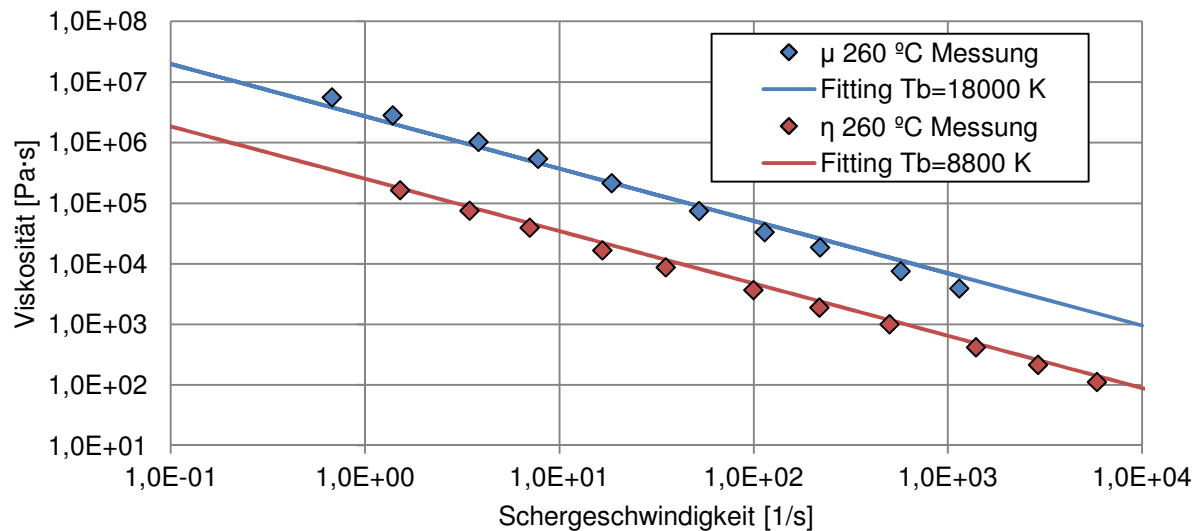


Abbildung 60: Auswirkung des Cross-Arrhenius-Parameters  $T_b$

### 5.3.2. Wärmeübergangskoeffizient

Gängige Simulationssoftware rechnet meist mit festen Werten zwischen ca. 5.000 W/(m<sup>2</sup>·K) für die Füllphase und ca. 25.000 W/(m<sup>2</sup>·K) für die Nachdruckphase. In der Realität handelt es sich jedoch um dynamische und lokal unterschiedliche Werte, die von komplexen Zusammenhängen zwischen Einflussgrößen wie Einspritzgeschwindigkeit, Druck, Temperatur, Schwindungsverhalten, Viskosität und Oberflächenbeschaffenheit des Werkzeuges abhängig sind [AB+12].

Bisher ist es nicht möglich, die Größe des Wärmeübergangskoeffizienten quantitativ zu berechnen. Qualitativ lässt sich jedoch festhalten, dass die Größe des Wärmeübergangskoeffizienten maßgeblich von der lokalen Kontaktsituation zwischen Schmelze und Kavitätsoberfläche abhängig ist. Bei idealem Kontakt zwischen Schmelze und der Kavitätsoberfläche entspräche die wahre Kontaktfläche der theoretisch maximalen Kontaktfläche, sprich der gesamten Oberfläche der Kavität. In der Realität entspricht die wahre Kontaktfläche jedoch nicht der theoretischen Kontaktfläche. Daher stellen sich entsprechend der Prozess- und Materialparameter in der Regel geringere Wärmeübergangskoeffizienten als 25.000 W/(m<sup>2</sup>·K) ein. Darüber hinaus ist eine veränderte Situation zwischen Füllphase und Nachdruckphase zu betrachten. In der Füllphase wird die tatsächliche Wärme übertragende Fläche nicht nur durch ein Rauigkeitsprofil der Kavitätsoberflächen beeinträchtigt, sondern auch von dem zu jedem Zeitpunkt bereits eingespritzten Volumen und der Strömungsgeschwindigkeit. Eine feinere zeitliche Diskretisierung als die Unterscheidung zwischen Füll- und Nachdruckphase ist seitens der Software nicht realisierbar.

Die Oberflächenrauheit der Kavität und die hohe Viskosität der Schmelze führen zu einem nicht idealen Kontakt zwischen Schmelze und Werkzeug. Je größer die Rauheit und die Viskosität, desto geringer ist die wahre Kontaktfläche. Zur Überwindung dieser Rauigkeitstäler ist vorrangig der lokal vorherrschende Druck bestimmend. Je höher der Druck ist, desto größer ist auch die Kontaktfläche

[NJ+10, Br06]. Es sind aber auch weitere Größen zu beachten, welche sich indirekt auf diesen Sachverhalt auswirken. Mit steigender Temperatur, sowohl der Schmelze, als auch des Werkzeuges, verringert sich die Viskosität der Schmelze in der Grenzschicht wodurch die Kontaktfläche größer wird. Auch die Einspritzgeschwindigkeit hat einen entscheidenden Einfluss. Es ist also davon auszugehen, dass eine höhere Geschwindigkeit des schmelze-flüssigen Kunststoffes wiederum zu einem schlechteren Kontakt zum Werkzeug führt [NJ+10].

Während des gesamten Abkühlprozesses der Schmelze ist zudem das Schwindungsverhalten des Compounds zu beachten. Je größer die Schwindung ausfällt, desto schlechter gestaltet sich die Kontaktsituation im Zuge der Abkühlung, da das Material von der Werkzeugwand abhebt [NJ+10]. Aufgrund des hohen Füllstoffgehaltes im Compound ist nur eine sehr geringe Druckabhängigkeit bzgl. des spezifischen Volumens vorhanden. Anhand des beschriebenen pvT-Verhaltens und des pvT-Diagramms ist das Schwindungsmaß vernachlässigbar klein. Gl. 18 verdeutlicht den Zusammenhang zwischen dem Wärmeübergangskoeffizienten und der zu übertragenden Wärmemenge. Anhand dieser Gleichung wird die Wirkungsweise veranschaulicht, wie sich Unterschiede zwischen wahren und theoretischen Kontaktflächen auswirken.

$$Q = \alpha \cdot A \cdot (T_2 - T_1) \cdot \Delta t \quad \text{Gl. 18}$$

Anhand der Biot-Zahl (siehe Gl. 19) kann abgeschätzt werden, ob der Wärmeübergangskoeffizient vernachlässigt werden kann. Dies ist der Fall wenn die Biot-Zahl einen Wert größer 100 annimmt [Br06, Kal90]. Neben dem vorliegenden Wärmeübergangskoeffizient und der Wärmeleitfähigkeit des betrachteten Materials wird die charakteristische Länge ( $D/2$ ) des betrachteten festen Körpers eingesetzt.

$$Bi = \frac{\alpha \cdot \frac{D}{2}}{\lambda} \quad \text{Gl. 19}$$

Bei Betrachtung eines ungefüllten PP mit einer angenommenen Wärmeleitfähigkeit von 0,3 W/(m·K) und der 4 mm dicken Rechteckplatte, ergeben sich Biot-Zahlen zwischen 30 und 150 bei Variation des Wärmeübergangskoeffizienten zwischen 5.000 W/(m²·K) und 25.000 W/(m²·K). Die Biot-Zahlen überlappen somit den kritischen Bereich. Eine Berücksichtigung des Wärmeübergangskoeffizienten ist anhand dieser Betrachtung in vielen Fällen nicht notwendig.

Das eingesetzte leitfähige Compound jedoch hat eine deutlich höhere Wärmeleitfähigkeit und es treten geringere Wärmeübergangskoeffizienten auf. Bei einer Wärmeleitfähigkeit von 17 W/(m·K) und bei Anwendung des gleichen Formteils ergeben sich Biot-Zahlen zwischen 0,58 und 2,94 bei Variation des Wärmeübergangskoeffizienten zwischen 5.000 W/(m²·K) und 25.000 W/(m²·K). Eine Berücksichtigung muss daher gewährleistet werden.



Aufgrund der beschriebenen Unsicherheiten hinsichtlich der Wärmeübergangskoeffizienten für die Füll- und Nachdruckphase und den zusammengetragenen, publizierten Erfahrungswerten, werden beide Koeffizienten als Simulationsvariable eingeführt, die eine zusätzliche Feinabstimmung hinsichtlich des simulierten Werkzeuginnendruckverlaufs ermöglichen. Der Wertebereich der Koeffizienten wird in Tabelle 17 dargestellt.

*Tabelle 17: Verwendete Wertebereiche der Wärmeübergangskoeffizienten*

Parameter	Bedeutung	Wertebereich
$\alpha_F$	Wärmeübergangskoeffizient Füllphase	5.000-10.000
$\alpha_P$	Wärmeübergangskoeffizient Nachdruckphase	7.000-12.000

Die Koeffizienten, die in Kombination mit dem Simulationsparameter Viskosität die Zielfunktion bestmöglich beschreiben, werden als *effektive Wärmeübergangskoeffizienten* bezeichnet. Sie sind ein Ergebnis der iterativen Spritzgießsimulation.

## 5.4. Definition der Vergleichsgröße

### 5.4.1. Werkzeuginnendruckverlauf

Die Ziel- und Vergleichsgröße für das Simulationsergebnis ist der Verlauf des gemessenen Werkzeuginnendruckes. Anhand dieses Verlaufes kann sichergestellt werden, dass die qualitative Formfüllung numerisch richtig abgebildet wird. Die Messdaten wurden anhand eines angussnahen Werkzeuginnendruckensors erzeugt. Die Position des Sensors ermöglicht trotz des raschen Abkühlens des leitfähigen Materials in der Kavität, Prozessveränderungen zu betrachten und diese zu analysieren. Ein angussferner Werkzeuginnendrucksensor könnte für diese Aufgabe keine sinnvollen Daten ermitteln.

Abbildung 61 zeigt drei gemessene Werkzeuginnendruckkurven, die sich durch verschiedene Werkzeugtemperaturen unterscheiden. Zusätzlich gibt die gestrichelte Linie Aufschluss über den Umschaltzeitpunkt und die Länge der Füll- und Nachdruckphase. Es wird dabei deutlich, dass während der Füllphase keine Abhängigkeit hinsichtlich der Werkzeugtemperatur vorliegt. Mit dem Umschaltkriterium ändert sich dieses Verhalten und die Kurven nehmen unterschiedliche Druckmaxima ein. Der Druckabfall während der Nachdruckphase ist ebenfalls verschieden. Die Einspritzgeschwindigkeit wurde für diese Aufzeichnungen auf 80 mm/s eingestellt.

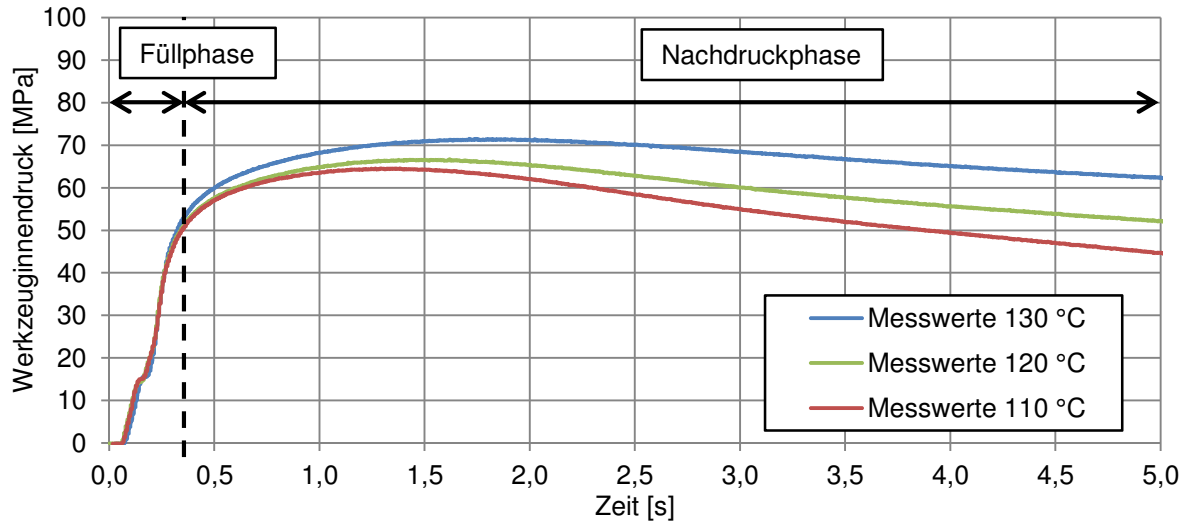


Abbildung 61: Messdaten der Vergleichsgröße Werkzeuginnendruckverlauf (60 x 40 x 4, 80 mm/s)

#### 5.4.2. Auswertungsschema

Zur Bewertung eines Simulationsergebnisses werden zwei Bewertungskriterien betrachtet, die kombiniert einen Kennwert über die Qualität der Simulation liefern. Das erste Bewertungskriterium stellt das integrale Vergleichskriterium dar. Hierbei wird für den in Abbildung 61 dargestellten Zeitraum (Füll- und Nachdruckphase) der Druckverlauf der Simulation integriert und jeweils mit dem Integral der entsprechenden Messwert-Kurve verglichen. Gleichung 20 beschreibt diesen Zusammenhang im Detail.

$$K_{Int} = \left| 1 - \frac{\int_0^{5s} p_{Messung} \cdot dt}{\int_0^{5s} p_{Simulation} \cdot dt} \right| \quad \text{Gl. 20}$$

mit  $p = \text{Werkzeuginnendruck}$ ;  $p > 0$

Das zweite Bewertungskriterium ist das Stützstellenkriterium. Hierbei werden in bestimmten Zeitabständen die Absolutwerte des Druckes in der Simulation und bei der Messung aufgenommen und miteinander verglichen. Alle so gewonnenen Werte werden dann aufaddiert und durch die Gesamtanzahl der Messstellen geteilt. Auch hierbei werden die Werkzeuginnendrucke herangezogen. Der Zeitschritt beträgt 0,5 Sekunden.

$$K_{Stütz} = \frac{\sum_{i=1}^x \left| 1 - \frac{p_{Messung}(t_i)}{p_{Simulation}(t_i)} \right|}{x} \quad \text{Gl. 21}$$

mit  $p = \text{Werkzeuginnendruck}$ ;  $p > 0$

$$x = \frac{5s}{0,5s}; x \in \mathbb{N} \quad \text{Gl. 22}$$

$$t_i = i \times 0,5s \quad \text{Gl. 23}$$

Zur Ermittlung des jeweiligen Kennwertes, werden beide Kriterien zu jeweils 50 % gewichtet.

$$K_{Gesamt} = (K_{Int} + K_{Stütz}) \cdot 0,5 \quad \text{Gl. 24}$$

Ein Kennwert von  $K = 0$  steht hierbei für eine exakte Übereinstimmung von Simulation und Messung und deutet somit auf ein ideales Materialmodell hin. Jeder Wert  $0 < K$  ergibt die Abweichung in Relation zu den Messwerten, wodurch eine fundierte Aussage über die Qualität der jeweiligen Simulation getroffen werden kann.

## 5.5. Effekte der Simulationsvariablen

### 5.5.1. Füllphase

In der Füllphase kann durch die Variation des Viskositätsparameters  $T_b$  sowie des Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha_F$  erheblich Einfluss auf den Kurvenverlauf des Einspritzdruckes und auf den resultierenden maximalen Einspritzdruck am Ende der Füllphase genommen werden. Sie stellen grundlegende Faktoren zur Kalibrierung der gemessenen Daten dar. Das beeinflussbare Abkühlverhalten äußert sich bei der verwendeten Simulationsgeometrie und der Diskretisierungsmethode in der Erstarrung der äußeren Volumenelemente des Netzes. Beim Abkühlen eines Volumenelementes und der daraus folgenden Erstarrung, besteht ein Einfluss auf das noch fließfähige innere Schmelzevolumen. Das fließfähige, übrige Schmelzevolumen ist abhängig von der Größe der Randschichtvolumenelemente. Mit den üblichen Diskretisierungsmethoden lassen sich die Randschichtdicken nicht so klein einstellen, dass sie einerseits der Realität entsprechen und andererseits die Elementanzahl Grenzwerte nicht überschreiten.

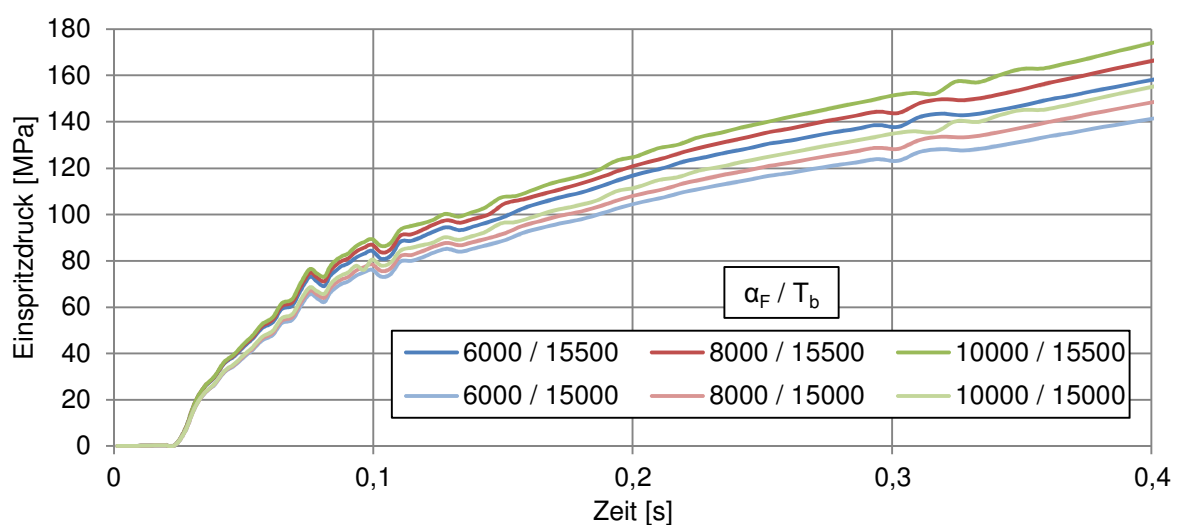


Abbildung 62: Einfluss des Faktors  $T_b$  auf den Einspritzdruck

Abbildung 62 zeigt den Einspritzdruck im Schneckenorraum, der durch die Parameter  $T_b$  und  $\alpha_F$  hauptsächlich quantitativ beeinflusst wird. Die Variation von  $T_b$  wirkt sich gleich zu Beginn der

Einspritzphase aus, während die Wirkung der unterschiedlichen Wärmeübergangskoeffizienten erst später einsetzt. Eine Erhöhung der Viskosität sorgt dabei für ein steileres Ansteigen zu Beginn der Einspritzphase. Im weiteren Verlauf (oberhalb 0,1 s) verlaufen die Kurven nahezu parallel (leichte Differenzen in den jeweiligen Steigungen). Die Erhöhung der abführbaren Wärme von der Schmelze an das Werkzeug hebt den simulierten Einspritzdruckbedarf ebenfalls an. Die Legende stellt die Werte für den Wärmeübergangskoeffizient für die Füllphase (links) und den verwendeten Parameter  $T_b$  (rechts) dar. Anhand der dargestellten Parameter kann ausreichend Einfluss auf die Füllphase genommen werden, womit die beschriebenen Unsicherheiten ausgeglichen werden können.

### 5.5.2. Nachdruckphase

Zur Kalibrierung der Nachdruckphase wird nur die Variation des Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha_p$  in Betracht gezogen. Abbildung 63 zeigt die Füll- und Nachdruckphase an einem Beispielzyklus. Hierbei wird sichtbar, dass beide Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha_F$  und  $\alpha_p$  Auswirkungen auf den simulierten Werkzeuginnendruckverlauf während der Nachdruckphase haben. Die Legende beschreibt nach der Konvention  $\alpha_F / \alpha_p$  die verwendeten Werte für die Parameter.

Der qualitative Verlauf der dargestellten Kurven ist sehr ähnlich, obwohl zwei verschiedene Parameter variiert wurden. Eine Änderung von  $\alpha_F$  beeinflusst den Werkzeuginnendruckverlauf nur unmittelbar nach dem Umschaltzeitpunkt. Nach ca. 1,5 s wird der Einfluss von  $\alpha_F$  minimal. Innerhalb der Nachdruckphase wirkt sich darüber hinaus auch die Wahl von  $\alpha_p$  aus. Bei höheren Werten für  $\alpha_p$  sinkt der berechnete Werkzeuginnendruck. Dieser Trend ist mit der größeren übertragbaren Wärmemenge an das Werkzeug erklärbar. Gegen Ende der Nachdruckzeit nähern sich alle dargestellten Werkzeuginnendruckverläufe weiter an. Nur eine Veränderung der Viskosität kann das vollständige Niveau der Kurve verschieben. Die Charakteristik ist nur gemeinsam mit der effektiven Viskosität zu erzielen.

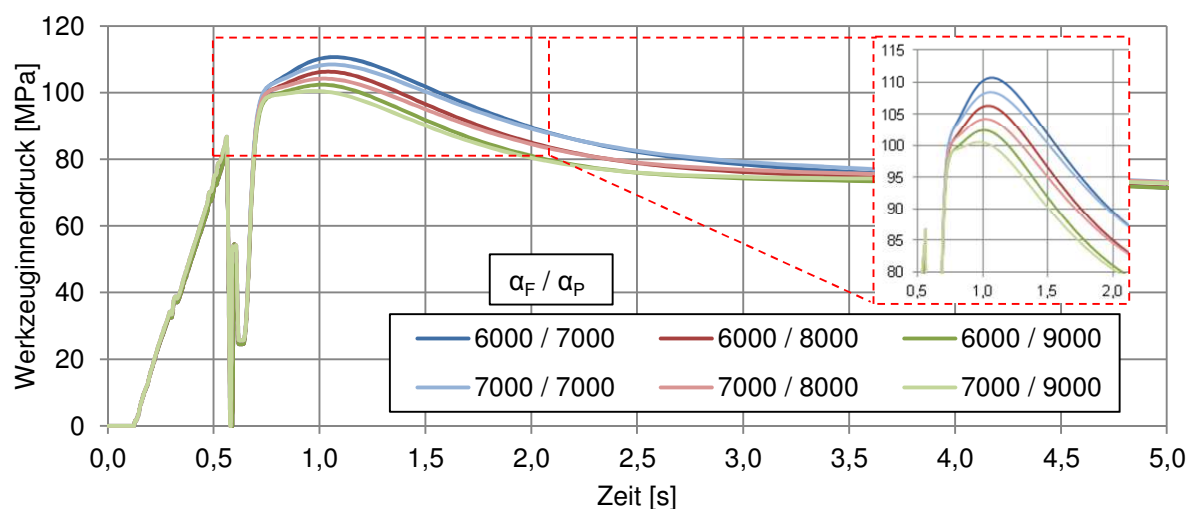


Abbildung 63: Einfluss der Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha_F$  und  $\alpha_p$  auf die Nachdruckphase

## 5.6. Ergebnisse

Einen Einstieg in die Darstellung der Ergebnisse soll Abbildung 64 liefern. Sie zeigt ein Berechnungsergebnis, das ohne Kalibrierung erzeugt wurde. Alle beschriebenen Stoffdaten wurden unverändert der Simulations-Software bereitgestellt. Es wird deutlich, dass der gemessene Werkzeuginnendruckverlauf weder qualitativ noch quantitativ wiedergegeben werden kann. Leichte Korrekturmaßnahmen, die auf mögliche Diskretisierungsfehler eingehen können, sind bei der großen Diskrepanz der Ergebnisse nicht zielführend. Daher wurde der Ansatz eines kalibrierfähigen Material- und Prozessmodells verfolgt.

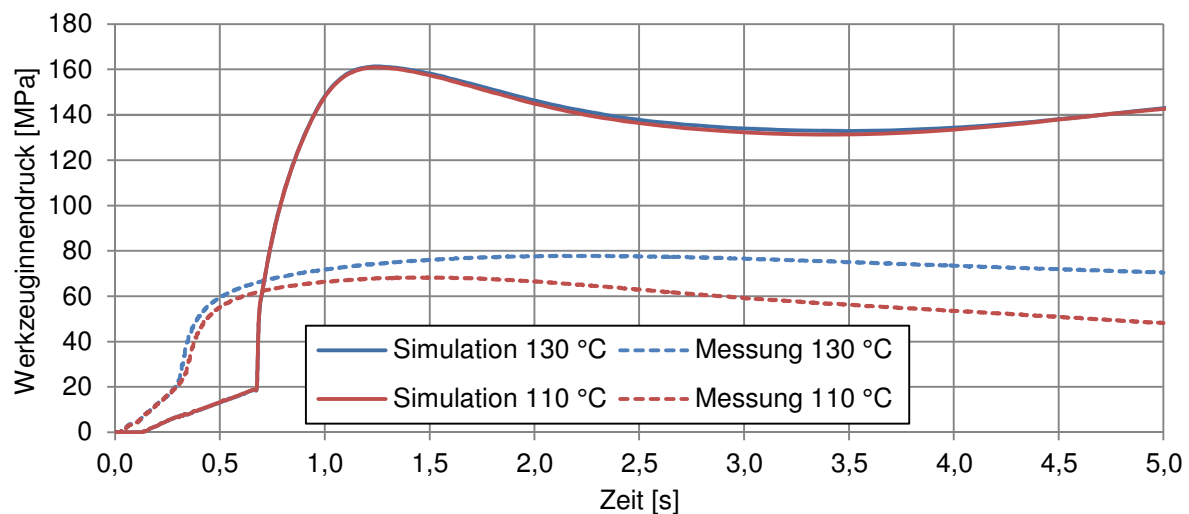


Abbildung 64: Simulationsergebnis ohne Kalibrierungsfähigkeit

Nachfolgend sollen die Ergebnisse dargestellt werden, die anhand der vorgestellten Effektivwerte für die Kristallisationstemperatur, die Viskosität und die Wärmeübergangskoeffizienten berechnet worden sind. Im ersten Schritt wird ein Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Werkzeuginnendruckverläufen bei 40 mm/s Einspritzgeschwindigkeit dargestellt (siehe Abbildung 65).

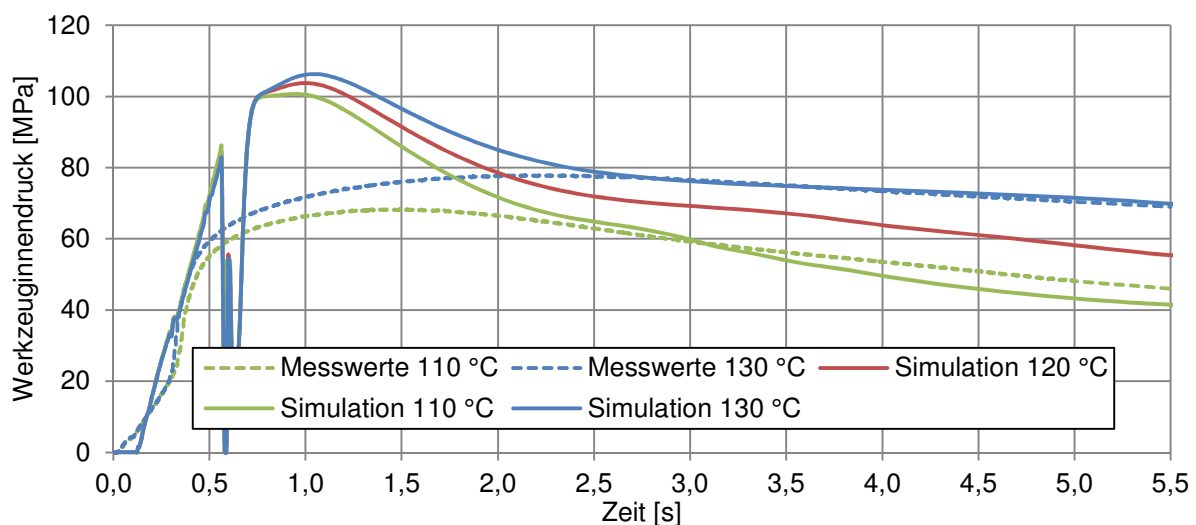


Abbildung 65: Werkzeuginnendruck für zwei verschiedene Werkzeugtemperaturen (40 mm/s)

Um gleichzeitig den Gültigkeitsbereich des Simulationsmodells zu verdeutlichen, sind zwei verschiedene Werkzeugtemperaturen als Prozessvariable im Diagramm eingetragen. Beim Vergleich der jeweils zueinander gehörenden Kurven (berechnet und gemessen) kann eine sehr gute qualitative Übereinstimmung während des Großteils der Nachdruckphase festgestellt werden. Die Steigung während der Einspritz- und der Nachdruckphase ist ein weiteres Merkmal der Übereinstimmung. Anhand der berechneten Kurvenverläufe ist bei der Variation der Werkzeugtemperatur weiterhin eine übereinstimmende Temperaturabhängigkeit gegenüber den gemessenen Kurvenverläufen zu beobachten. Der Umschaltzeitpunkt wird nicht zufriedenstellend abgebildet.

*Tabelle 18: Effektivwerte für die Simulation bei 40 mm/s Einspritzgeschwindigkeit*

Effektive Viskosität		Effektiver Wärmeübergangskoeffizient	
$B [Pa \cdot s]$	650	$\alpha_F [W/m^2 \cdot K]$	6.000
$\tau^* [Pa]$	48.000	$\alpha_P [W/m^2 \cdot K]$	8.000
$n [-]$	0,137		
$T_b [K]$	15.000		
$d [\frac{1}{Pa}]$	0		

Tabelle 18 zeigt die errechneten Parameter, die zur besten Übereinstimmung zwischen Simulation und Messung geführt haben. Die Viskosität wurde, wie in den Grundlagen aufgezeigt, zu höheren Werten durch eine Steigerung des Parameters  $T_b$  verschoben. Alle weiteren Parameter zur Definition der Viskosität blieben unverändert. In Kombination mit den effektiven Wärmeübergangskoeffizienten kann gezeigt werden, dass das aufgebaute Simulationsmodell den Anwender in die Lage versetzt, stark veränderte Materialeigenschaften von gefüllten Compounds sowie prozessabhängige Einflüsse richtig zu berücksichtigen. Zur objektiven Bewertung der Qualität der Simulationsergebnisse sollen nun die vorgestellten Kennzahlen heran gezogen werden.

*Tabelle 19: Auswertung der Simulationsergebnisse bei 40 mm/s Einspritzgeschwindigkeit*

Einstellung	$K_{Int}$	$K_{Stütz}$	$K_{Gesamt}$
40 mm / 110 °C	0,174	0,120	0,147
40 mm / 130 °C	0,197	0,083	0,140

Die ermittelten Kennzahlen aus Tabelle 19 können als Abweichungen in Prozent ausgedrückt werden. Die Übereinstimmung der Simulationsergebnisse wird demnach bei 40 mm/s Einspritzgeschwindigkeit bei niedriger Werkzeugtemperatur mit 14,7 % beziffert. Die Abweichung für die hohe Werkzeugtemperatur liegt darunter und beträgt 14,0 %.

Im nächsten Schritt soll die weitere Übertragbarkeit des Simulationsmodells veranschaulicht werden. Dazu werden in Abbildung 66 Messdaten sowie berechnete Werkzeuginnendruckverläufe für eine höhere Einspritzgeschwindigkeit (80 mm/s) dargestellt. Auch in diesem Fall besteht eine gute Übereinstimmung bzgl. der Parallelität der Vergleichskurven. Die Nachdruckphase kann sehr genau abgebildet werden.

Anhand der beiden Werkzeugtemperaturen 110 °C und 130 °C ist zu erkennen, dass wiederum eine übereinstimmende Temperaturabhängigkeit gegenüber den Messdaten besteht. Interessant ist allerdings die Überprüfung der Prognosefähigkeit des Modells. Nach der Kalibrierung der hohen und niedrigen Werkzeugtemperatur wurde mit dem gleichen Parametersatz der Werkzeuginnendruckverlauf für 120 °C Werkzeugtemperatur berechnet. Wie in der Modellvorstellung beschrieben, kann mit diesem Resultat bestätigt werden, dass Prognoseberechnungen innerhalb des Kalibrierungsbereiches möglich sind.

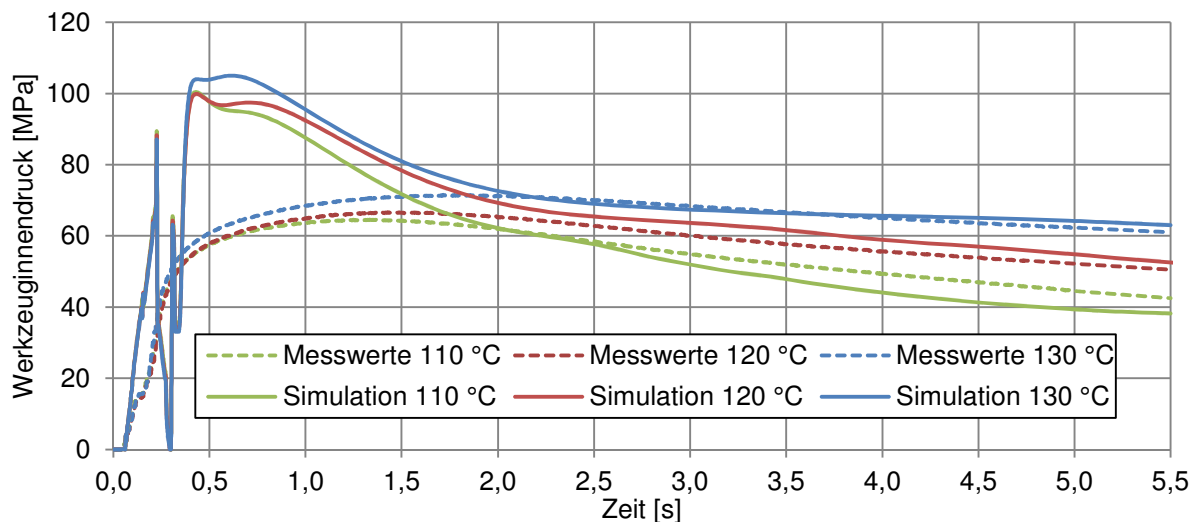


Abbildung 66: Prognosefähigkeit des Modells nach Kalibrierung (80 mm/s)

Aus Tabelle 20 können die gewählten Parameter als Grundlage der dargestellten Simulationsergebnisse abgelesen werden. Die Parameter für das Viskositätsmodell blieben dafür unverändert. Da der Prozess bei Steigerung der Einspritzgeschwindigkeiten einige Änderungen aufweist, die sich auf das Abkühlverhalten der Schmelze und dem Kontakt zu den Kavitätsoberflächen beziehen, wurden Änderungen an den Wärmeübergangskoeffizienten vorgenommen. Wie bereits dargestellt, nimmt der Wärmeübergangskoeffizient der Füllphase nicht nur Einfluss auf die Füllphase, sondern auch auf das Niveau des weiteren Verlaufes während der Nachdruckphase. Das beste Resultat konnte daher erzielt werden, wenn für  $\alpha_F$  10.000 W/(m<sup>2</sup>·K) und für  $\alpha_p$  8.250 W/(m<sup>2</sup>·K) gewählt wird.

Tabelle 20: Effektivwerte für die Simulation bei 80 mm/s Einspritzgeschwindigkeit

Effektive Viskosität		Effektiver Wärmeübergangskoeffizient	
$B [Pa \cdot s]$	650	$\alpha_F [W/m^2 \cdot K]$	10.000
$\tau^* [Pa]$	48.000	$\alpha_P [W/m^2 \cdot K]$	8.250
$n [-]$	0,137		
$T_b [K]$	15.000		
$d [\frac{1}{Pa}]$	0		

Der visuelle Eindruck aufgrund der Darstellung im Diagramm wird zusätzlich mit den bekannten Koeffizienten zur Bewertung der Qualität der Ergebnisse ergänzt. Tabelle 21 beinhaltet für alle drei gemessenen und berechneten Werkzeuginnendruckverläufe die berechneten Koeffizienten. Die Abweichungen des Simulationsmodells nach Übertragung auf eine höhere Einspritzgeschwindigkeit liegen zwischen 11,5 % und 16,5 % für das integrale Kriterium und zwischen 9,7 % und 13,0 % für das Stützstellenkriterium. Die Ergebnisse sind ein zahlenmäßiger Nachweis, dass Erweiterungen des Simulationsmodells mit mehreren Prozessvariablen möglich sind, obwohl das Materialmodell unverändert bleibt. Die Abbildungsgenauigkeit erzielt eine ähnliche Genauigkeit, der ursprünglich kalibrierten Daten.

Tabelle 21: Auswertung der Simulationsergebnisse bei 40 mm/s Einspritzgeschwindigkeit

Einstellung	$K_{Int}$	$K_{Stütz}$	$K_{Gesamt}$
80 mm / 110 °C	0,115	0,130	0,122
80 mm / 120 °C	0,138	0,112	0,125
80 mm / 130 °C	0,165	0,097	0,131

Durch ergänzende Messungen und Simulationen können zukünftig noch weitere Informationen gewonnen werden, welche die Prozessdynamik aufgreifen. In den Grundlagen wurde erläutert, dass aufgrund der Dynamik des Spritzgießprozesses eine Erhöhung der Viskosität des Materials vorgenommen werden muss. Im vorgestellten Fall wurde die Dynamik in Form der Einspritzgeschwindigkeit beeinflusst ohne die Viskositätsdaten anzupassen. Die Einführung eines von der Einspritzgeschwindigkeit abhängigen Parameters  $T_b$  ist eine mögliche Erweiterung.

Abschließend wird ein Simulationsergebnis dargestellt, das auf die Veränderung eines weiteren Spritzgießparameters eingeht, ohne diesen kalibriert zu haben. Dieser Parameter ist der Nachdruck, der abhängig von den Prozessparametern Schmelze- und Werkzeugtemperatur in realen Prozessen verändert wird. Abbildung 67 zeigt den Einfluss auf das Simulationsergebnis bei Erhöhung bzw.



Reduzierung des Nachdruckes um 100 bar. Das Modell berechnet eine Änderung des Werkzeuginnendruckverlaufes während der Nachdruckphase von ca. 90 bar.

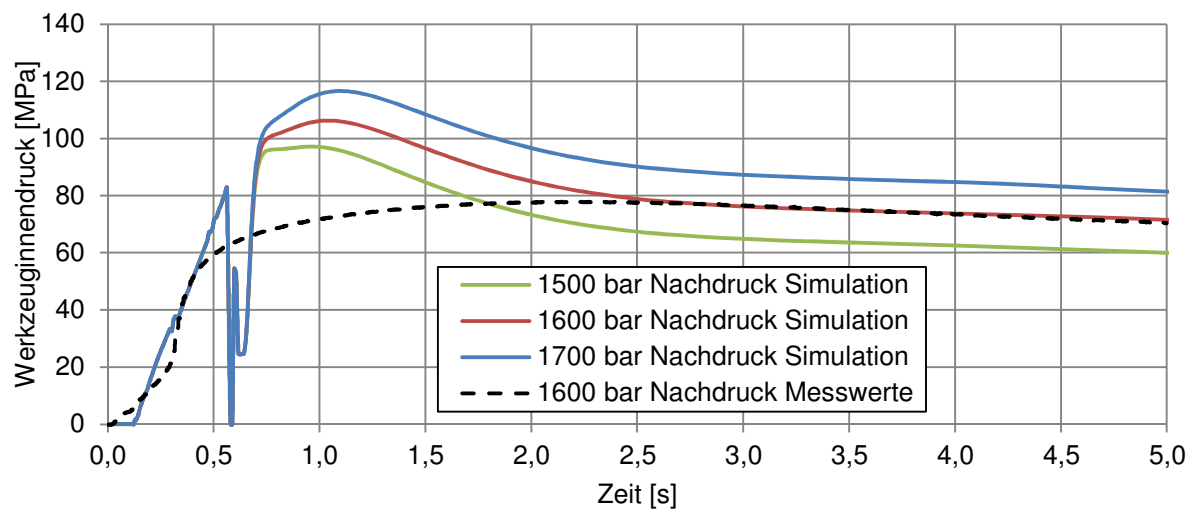


Abbildung 67: Änderung eines nicht kalibrierten Parameters (Nachdruck)

Um einen größeren Gültigkeits- und Funktionsbereich des Modells zu ermöglichen, müssten weitere Parameter wie der Nachdruck oder die Schmelzetemperatur anhand weiterer Messungen ergänzt werden. Da der Zeitaufwand deutlich steigen wird, ist die Einführung eines Automatismus nützlich. Ist die präzise Auskunft über das Formfüllverhalten für einen Prozess wichtig, ist die vorgestellte Methodik korrekt. Wenn ein breiter aufgestelltes Materialmodell angestrebt wird, können weitere Parameter wie beschrieben ergänzt werden, die Genauigkeit wird durch die Ergänzung für jeden einzelnen Betriebspunkt jedoch abnehmen.

## 5.7. Zwischenfazit Modellbildung

Anhand einiger Beispiele und der Variation mehrerer Spritzgießparameter konnte die Kalibrierfähigkeit sowie die Verbesserung der Abbildungsgenauigkeit der Spritzgießsimulation nachgewiesen werden. Hohe Füllgrade, stark veränderte thermodynamische Eigenschaften des Compounds sowie starke Unterschiede zwischen Charakterisierungsprozessen und Produktionsprozessen erforderten eine neue Vorgehensweise, die auf die genannten Unterschiede Rücksicht nehmen kann.

Der gängige Umgang mit Ergebnissen aus der Spritzgießsimulation besteht in der Auswertung des Formfüllverhaltens, der Ermittlung des erforderlichen Einspritzdruckes sowie die lokale Untersuchung des Formteils hinsichtlich der Bindenähte und Entlüftungskanäle. Eine grundlegende Voraussetzung zur Analyse einer der genannten oder anderen Eigenschaften ist die zeitlich richtige Berechnung des Formfüllverhaltens. Diese wurde in dem aufgebauten Prozess- und Materialmodell anhand der Kalibrierung des Werkzeuginnendruckverlaufes ermöglicht. Die Kalibrierung selbst erfordert ein Mindestmaß an Variabilität im Prozess- sowie im Materialmodell. Mit den ausgewählten Variablen

Viskosität (Variation  $T_b$ ) sowie den Wärmeübergangskoeffizienten für die Füll- und Nachdruckphase konnten einige prozessbedingte Einflüsse berücksichtigt werden.

Die Variationsparameter, die zu einer Lösung bzw. zur besten Lösung führten, wurden als effektive Viskosität und effektiver Wärmeübergangskoeffizient bezeichnet. Damit sind keine wahren Stoffwerte, sondern prozessabhängige Simulationsparameter gemeint. Mit dem Einsatz dieser Effektivwerte gelang die Kalibrierung des Werkzeuginnendruckverlaufes für verschiedene Prozessvariationen.

Anhand der Parameter Einspritzgeschwindigkeit und Werkzeugtemperatur wurde das Modell kalibriert. Gleichzeitig konnte dargestellt werden, dass nach erfolgreicher Kalibrierung auch Prognoseberechnungen für Einstellungen innerhalb der Kalibrierungsgrenzen durchführbar sind. Dieses Erkenntnis ist besonders wichtig, da hiermit beim Aufbau anderer Kalibrierungsaufgaben oder bei der Erweiterung für andere Variablen der experimentelle Aufwand minimiert werden kann. Ein Abfahren der Grenzen zur Aufzeichnung der notwendigen Daten ist ausreichend.

Um die Erweiterbarkeit zu testen, wurde mit einem weiteren Spritzgießprozessparameter das Modell beansprucht. Die Steigerung des Nachdruckes führt zu einer plausiblen Reaktion des Modells. Eine Änderung der Geometrie (z. B. die Wanddicke) erfordert weitere Analysen und ist nicht mit dem gleichen Aufwand zu kalibrieren, wie veränderte Prozessparameter.

Das Modell bzw. das Modellierungsverfahren ist mit konkreten Beispielen vorgestellt worden. Für andere Spritzgießprozesse können vom Beispiel abweichende Prozessparameter in den Fokus gelangen, die ebenfalls anstelle der Parameter Werkzeugtemperatur oder Einspritzgeschwindigkeit eingesetzt werden können. Auch eine Erweiterung auf mehrere Dimensionen kann durch den gegebenen Ausblick optimistisch betrachtet werden.

## 6. Zusammenfassung

Anhand der erarbeiteten Zusammenhänge zwischen Prozessparametern des Spritzgießprozesses und der elektrischen Leitfähigkeit spritzgegossener Formteile aus hochgefüllten Thermoplasten, können definierte elektrische Leitfähigkeiten ermöglicht werden. Die Ergebnisse können zu verschiedenen Schlussfolgerungen führen. Einerseits ist es möglich, ausgehend von einer Materialrezeptur, den Materialwiderstand drastisch zu reduzieren und ein optimal leitfähiges Formteil zu erzeugen, andererseits kann der Verarbeitungsprozess vereinfacht werden. Je nach Anforderung eines Produktes hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit, wofür es bereits materialeitige Lösungen gibt, können nun Compounds mit einem geringeren Füllstoffgehalt eingesetzt werden. Das dargestellte Optimierungspotential bietet die Möglichkeit, den Gesamtfüllstoffanteil um 5-10 % zu senken. Die Senkung des Füllstoffanteils ist förderlich für die Fließfähigkeit der Compounds. Dies unterstützt einen robusten Spritzgießprozess sowie die Möglichkeit, Standardspritzgießmaschinen einzusetzen. Diese Vorteile bringen ein deutliches Kosteneinsparpotential mit sich, da sowohl der Materialbedarf für hochpreisige Füllstoffe sowie hohe Investitionskosten für Maschinen gesenkt werden können.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass sich bei einem Vergleich zweier Compounds, die sich nur durch den Sekundärfüllstofftyp (Ruß oder CNT) unterscheiden, unterschiedliche elektrische Eigenschaften ergeben. Bei diesem Vergleich konnten durch die Verwendung der CNTs geringere Materialwiderstände erzielt werden. Auch die Fließfähigkeit von Material 2 wurde anhand mehrerer Prozessmessdaten positiv bewertet. Aus diesem Ergebnis ergibt sich das Potential, größere spritzgegossene Formteile zu fertigen, als es bislang möglich war. Für die Beispielanwendung BPP bedeutet eine größere aktive Fläche gleichzeitig einen Sprung im Leistungsniveau einer PEM-BZ.

In der Vorstellung verschiedener Strategien zur Materialmodellbildung wurde die in der Industrie häufig verwendete Vorgehensweise der Werkzeugkonstruktion für die Auslegung eines Spritzgießwerkzeuges vorgestellt. Es wurde eine Strategie entwickelt, die Spritzgießprozesse für neue Kunststoffe oder Compounds in der Spritzgießsimulation abbildet. Die Berücksichtigung prozessrelevanter Einflüsse und Detailbetrachtungen bei der Ermittlung der Stoffdaten verhalfen in Kombination mit den ausgewählten Simulationsvariablen zu einer Kalibrierungsmöglichkeit. Im vorgestellten Fall wurde der Verlauf der Werkzeuginnendruckkurve als Zielkriterium definiert. Die erfolgreiche Kalibrierung ermöglichte die zeitlich korrekte Berechnung der Formfüllung eines Spritzgießprozesses.

Aufgrund der erfolgreichen Darstellung der Kalibrierungsfähigkeit anhand ausgewählter Prozessdaten können fortan Prognoseberechnungen durchgeführt werden, die bei der Auslegung neuer Werkzeugkonzepte Entwicklungszeiten einsparen, z. B. für größere BPP. Auch alle weiteren bekannten Vorteile der Spritzgießsimulation sind nach erfolgreicher Kalibrierung einsetzbar. Die Prognose der Bauteileigenschaften geht aus der Spritzgießsimulation nicht direkt hervor, jedoch kann

das erarbeitete Wissen aus den experimentellen Untersuchungen bei der Konstruktion neuer spritzgegossener Produkte hilfreich sein.

Bei der Bearbeitung dieser Themen, sind viele neue Ideen generiert worden, die nicht im Rahmen dieser Arbeit umgesetzt werden konnten, aber für zukünftige Aktivitäten interessant sind. Zur weiteren Reduzierung der Herstellungskosten einer BPP ist es unumgänglich, den finalen Nachbearbeitungsschritt (Schleifen oder Fräsen) zu eliminieren. Der grundsätzliche Vorzug des Spritzgießprozesses, keine Nachbearbeitung zu benötigen, muss in diesem Fall wissenschaftlich erarbeitet werden. Ein wichtiger Faktor dafür wird die variotherme Prozessführung sein, wobei es erstrebenswert ist, die Temperaturdifferenz zwischen der Schmelze und dem Werkzeug zu minimieren. Die Randschichtbildung bzw. die Erstarrung von außen nach innen sollte erst dann einsetzen, wenn der Füllvorgang vollständig abgeschlossen wurde. Eine frühzeitige Bildung der Randschicht, wie es aktuell der Fall ist, sorgt für eine Inhomogenität bzgl. der Füllstoffverteilung entlang und quer zur Fließrichtung. Die experimentellen Versuche haben ebenfalls aufgezeigt, dass bei Werkzeugtemperaturen oberhalb 120 °C Prozessveränderungen stattfinden müssen, da sonst Schmelze zurückströmen kann. Dies kann durch eine längere Aufrechterhaltung des Nachdruckes oder durch ein intelligentes Verschlussystem innerhalb des Werkzeugs erfolgen. Letzteres käme der Reduzierung der Zykluszeit entgegen.

Auf Seiten der Simulation wurde die Ermittlung der rheologischen Stoffdaten als besonders wichtig bewertet. Dabei sind Viskositätsdaten bei sehr kleinen Schergeschwindigkeiten ein Fokus. Die Ermittlung dieser Daten ist jedoch aufgrund von Blockströmung und des hohen Viskositätsniveaus schwierig. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass zum einen der Faktor Nachdruck einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Leitfähigkeit hat und zum anderen die Nachdruckzeit, die gegenüber der Einspritzzeit überwiegt. Für die Simulationssoftware wird der Aufbau eines automatischen Simulationsalgorithmus angestrebt, um Bedienungsfehler zu minimieren und Zeit einzusparen. Die Erweiterung auf mehr als zwei Faktoren zur Kalibrierung, um den Gültigkeitsbereich zu vergrößern, ist durch den Einsatz einer Automatisierung deutlich leichter zu erreichen.

Sowohl das erarbeitete Simulationsmodell als auch die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit leisten einen Beitrag zur Optimierung von PEM-BZ oder anderen Anwendungen, die hochgefüllte und elektrisch leitfähige Kunststoffe einsetzen.

## 7. Summary

With the resulting correlations between process parameters of the injection moulding process and the electrical conductivity of the moulded parts, it was possible to realize defined electrical properties. The results lead to several conclusions: On the one hand it was possible to reduce the bulk resistivity significantly for reaching an optimised conductive moulded part. On the other hand the presented results enable a simplification of the injection moulding process due to lower filler content.

Depending on the requirements of a product concerning the electrical conductivity, it is now possible to use compounds with lower filler content. This optimising potential enables the opportunity to reduce the filler content about 5-10 %. A reduced filler content helps to increase the flowability of the compound. Furthermore the injection moulding process becomes more robust and the developments enable the use of standard injection moulding machines. These advantages also supply a cost reducing potential due to a lower content of expensive fillers as well as the investment cost difference between standard and special machines.

Moreover a comparison of two compounds with the difference that the secondary filler type was changed from carbon black to carbon nanotubes was demonstrated. Within this comparison material 2 (with CNT) leads to lower bulk resistance. In addition the flowability of material 2 was evaluated in a positive way. With this result it is possible to process moulded parts with a longer flow path. An increased active surface of a bipolar plate leads to an enhanced level of power for fuel cell systems.

By describing different ways for building material models for injection moulding simulation the usual way of working with these simulation tools was explained. In this work a method for including process specific properties and differences due to filled polymers was developed. The consideration of process specific influences by characterizing the material data in combination with simulation variables was helpful for calibrating the material model. In the presented case the curve characteristic of the cavity pressure was the optimisation criterion. Due to successful calibration the correct melt front time was predictable.

After the calibration of chosen process settings the opportunity enables for carry out prognosis calculation in the usual way for injection moulding simulation tools. Designing new moulds in a reduced developing time for example for larger bipolar plates are possible. Every other advantage of injection moulding simulation can be used after calibration like air trap or welding lines. A prognosis of moulded part properties is not included in this material and process model. The presented experiences from the experimental part of this work may be helpful for designing new moulds for new electrical conductive moulded parts.

A lot of new ideas could be generated by working on these subjects which are interesting for further investigations and research projects. It is necessary to eliminate the last manufacturing step with

machining the plates for removing the insulating polymer layers. This development leads to lower manufacturing costs. Dynamic mould tempering systems seems to be important for further developments in this direction. By decreasing the temperature difference of melt and cavity surfaces the surface layer of polymer can be avoided during injection phase. If the solidification of polymer in the surface layer starts too early it will lead to an inhomogeneous moulded part in and through the flow direction. The experimental investigation of mould temperature also demonstrates a problem by using higher mould temperatures as the crystallisation temperature of the compound. After packing time a backflow was detected with the cavity pressure signal. A longer packing time or a back flow system inside of the mould could solve the problem. The last suggestion has the advantage of a shorter cycle time.

On the side of simulation the characterisation of material data was assessed as an important factor for creating a good working material model. For example shear rheological data in a low shear rate range are in the focus of calculating the packing phase of an injection moulding cycle. Due to a flow without wall adhesion and the high viscosity level the characterisation is more difficult. It was shown that the packing pressure and the packing pressure time have big influences on the electrical conductivity. Furthermore the packing time is many times longer as the filling time why rheological data with low shear rate is very important. For further investigation an automatically working algorithm is recommended for minimising input mistakes of the operator and for saving a lot of time. With an automatic algorithm it is possible to expand the calibration procedure with more than two factors.

The developed material model as well as the experimental results of this work makes a contribution for optimising PEM fuel cell systems or other applications with highly filled or electrical conductive plastics.

## 8. Anhang

### 8.1. Prozesseinstellungen

Vgl. Material 1 und Material 2 (Effekt- und Füllstudie)		Vgl. Material 1 und Material 2 (Werkzeugtemperatur)	
Max. Einspritzdruck [bar]	2000	Max. Einspritzdruck [bar]	2000
Nachdruck [bar]	1500 / 2200	Nachdruck [bar]	2200
Umschalten durch [bar]	Wkz. Innendruck 700	Umschalten durch [bar]	Wkz. Innendruck 700
Nachdruckzeit [s]	5	Nachdruckzeit [s]	5
Zylindertemperatur [°C]	300 / 320	Zylindertemperatur [°C]	320
Werkzeugtemperatur [°C]	80 / 120	Werkzeugtemperatur [°C]	60 / 80 / 100 / 120 / 140
Kühlzeit [s]	30	Kühlzeit [s]	30
Max. Einspritzgeschw. [mm/s]	120 / 160	Max. Einspritzgeschw. [mm/s]	160
Schneckendrehzahl [1/min]	80	Schneckendrehzahl [1/min]	80
Staudruck [bar]	20	Staudruck [bar]	20

Vgl. Material 1, 3 und 4 (Einspritzgeschwindigkeit)		Vgl. Material 1, 3 und 4 (Kühlzeit)	
Max. Einspritzdruck [bar]	2000	Max. Einspritzdruck [bar]	1500 / 2000 / 2200
Nachdruck [bar]	1000 / 2200	Nachdruck [bar]	1000
Umschalten durch [bar]	Wkz. Innendruck 700	Umschalten durch [bar]	Wkz. Innendruck 700
Nachdruckzeit [s]	5	Nachdruckzeit [s]	5
Zylindertemperatur [°C]	260 / 320	Zylindertemperatur [°C]	260 / 320
Werkzeugtemperatur [°C]	100 / 120	Werkzeugtemperatur [°C]	100
Kühlzeit [s]	30	Kühlzeit [s]	5 / 10 / 20 / 40
Max. Einspritzgeschw. [mm/s]	40 / 60 / 80	Max. Einspritzgeschw. [mm/s]	60
Schneckendrehzahl [1/min]	80	Schneckendrehzahl [1/min]	80
Staudruck [bar]	40	Staudruck [bar]	40

Material 1 (Düsengeometrie 5 und 6 mm)		Material 1 (Verweilzeit und Thermostabilisatoren) 0,0 %, 1,5% und 3,0% - 35 min und 155 min	
Max. Einspritzdruck [bar]	2500	Max. Einspritzdruck [bar]	2300
Nachdruck [bar]	2200	Nachdruck [bar]	2050
Umschalten durch [mm]	Weg 5	Umschalten durch [bar]	Einspritzdruck 2200
Nachdruckzeit [s]	5	Nachdruckzeit [s]	5
Zylindertemperatur [°C]	320	Zylindertemperatur [°C]	320
Werkzeugtemperatur [°C]	120	Werkzeugtemperatur [°C]	120
Kühlzeit [s]	90	Kühlzeit [s]	60
Max. Einspritzgeschw. [mm/s]	160	Max. Einspritzgeschw. [mm/s]	80
Schneckendrehzahl [1/min]	80	Schneckendrehzahl [1/min]	80
Staudruck [bar]	20	Staudruck [bar]	20

Material 1 (Schnecken geometrie) 3-Zonen – Niedrig-Kompression	
Max. Einspritzdruck [bar]	2200
Nachdruck [bar]	2000
Umschalten durch [mm]	Wkz. Innendruck 1000
Nachdruckzeit [s]	5
Zylindertemperatur [°C]	320
Werkzeugtemperatur [°C]	120
Kühlzeit [s]	60
Max. Einspritzgeschw. [mm/s]	60
Schneckendrehzahl [1/min]	80 / 240
Staudruck [bar]	20 / 85



## 8.2. Parameter des Materialmodells

Tabelle 22: Effektive Viskosität approximiert durch den Cross-Arrhenius-Ansatz

Parameter	Wert
$B \text{ [Pa} \cdot \text{s]}$	645
$\tau^* \text{ [Pa]}$	48.000
$n \text{ [-]}$	0,137
$T_b \text{ [K]}$	15.000
$d \left[ \frac{1}{\text{Pa}} \right]$	0

Tabelle 23: Approximation des pvT-Verhaltens anhand des Modified-Tait-Ansatzes

Parameter	Wert
$b_{1L} \left[ \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \right]$	0,000572
$b_{1S} \left[ \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \right]$	0,000556
$b_{2L} \left[ \frac{\text{m}^3}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right]$	0,00000022
$b_{2S} \left[ \frac{\text{m}^3}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right]$	0,00000015
$b_{3L} \text{ [Pa]}$	257500000
$b_{3S} \text{ [Pa]}$	400000000
$b_{4L} \left[ \frac{1}{\text{K}} \right]$	0,0027
$b_{4S} \left[ \frac{1}{\text{K}} \right]$	0
$b_5 \text{ [K]}$	405
$b_6 \left[ \frac{\text{K}}{\text{Pa}} \right]$	0,00000033
$b_7 \left[ \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \right]$	0,00001
$b_8 \left[ \frac{1}{\text{K}} \right]$	0,082
$b_9 \left[ \frac{1}{\text{Pa}} \right]$	0,00000003

Tabelle 24: Verwendete Daten zur Abbildung der spezifischen Wärmekapazität

Temperatur [K]	Spez. Wärmekapazität [J/(kg·K)]
312,75	942,26
377,25	1229,38
382,25	1265,68
387,25	1317,95
389,25	1347,44
393,25	1445,79
396,25	1601,67
399,25	1881,13
401,25	2100,06
403,25	2265,15
404,25	2311,28
405,25	2318,27
406,25	2294,03
407,25	2228,45
409,25	2031,78
411,25	1823,78
414,25	1605,94
417,25	1491,88
421,25	1417,83
423,25	1396,74
428,25	1367,58
433,25	1363,14
593	1780,00

Tabelle 25: Verwendeter Berechnungswert für die Wärmeleitfähigkeit

Parameter	Wert
$\lambda$ [W/(m·K)]	17,2

## Literaturverzeichnis

- [AD+09] **Adam, L.; Depouhon, A.; Assaker, R.:** Multi-Scale Modeling of Crash & Failure of Reinforced Plastics Parts with DIGIMAT to LS-DYNA Interface. In: 7th European LS-DYNA Conference, 2009.
- [AB+12] **Amberg, J.; Brokamp, S.; Derieth, T.:** Charakterisierung hochgefüllter Graphit-Compounds zur Auslegung und Optimierung des Spritzgießprozesses für Bipolarplatten in Brennstoffzellen-Anwendungen. AiF-Forschungsvorhaben (IGF-Vorhaben 304 ZN). 2012.
- [AG+03] **Amberg, J.; Guttmann, M.; Holstein, N.:** Experimentelle Bestimmung thermischer Material- und Prozessdaten für die Spritzgießsimulation unter Verbesserung der Messtechnik. FZKA 6804. Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 2003.
- [Am09] **Amesöder, S.:** Wärmeleitende Kunststoffe für das Spritzgießen. Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg, 2009.
- [AM+05] **Amesöder, S.; Markov, A. V.; Ehrenstein, G. W.:** Material Properties of Thermal Conductive Thermoplastics for Design and Processing Strategies. In: 63rd Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers (ANTEC 2005), S. 1660–1664.
- [AO+11] **Antunes, R.; Oliveira, M. de; Ett, G.:** Carbon Materials in Composite Bipolar Plates for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells: A Review of the Main Challenges to Improve Electrical Performance. In: Journal of Power Sources, H. 196, S. 2945–2961, 2011.
- [AH09] **Avasarala, B.; Haldar, P.:** Effect of Surface Roughness of Composite Bipolar Plates on the Contact Resistance of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell. In: Journal of Power Sources, H. 188, S. 225–229, 2009.
- [BR+08] **Bangarusampath, D. S.; Ruckdäschel, H.; Altstädt, V.:** Rheology, Processing and Electrical Properties of Carbon Nanotube/Poly(ether ether ketone) Nanocomposites. In: 66th Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers (ANTEC 2008), S. 1871–1876.
- [BR92] **Barnes, H. A.; Roberts, G. P.:** A Simple Empirical Model Describing the Steady-State Shear and Extensional Viscosities of Polymer Melts. In: Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Jg. 44, S. 113–126, 1992.
- [Ba88] **Barth, P.:** Pulvermetallspritzgießen. Technologie zur Herstellung komplexer metallischer Bauteile. Dissertation RWTH Aachen, 1988.
- [BB+07] **Baur, E.; Brinkmann, S.:** Saechtling Kunststoff Taschenbuch. 30. Aufl. München: Hanser, 2007.
- [Bi08] **Biewald, C.:** Erzeugung elektrisch leitfähiger Strukturen für die Stereolithographie. Studienarbeit Universität Erlangen-Nürnberg, 2008.
- [Bl96] **Blum, R.:** Verbesserte Temperaturkontrolle beim Kunststoffspritzgießen. Dissertation RWTH Aachen, 1996.
- [Bo05] **Bosse, M.:** Darstellung der kunststofftechnischen Verarbeitung und funktionellen Leistungsfähigkeit weichmagnetisch hoch gefüllter Thermoplaste. Dissertation Technische Universität Clausthal, 2005.
- [BZ09] **Brandt, L.; Zweck, A.:** Kohlenstoff-Nanoröhren. Potenziale einer neuen Materialklasse für Deutschland. Düsseldorf: Zukünftige Technologien Consulting, 2009.
- [Br09] **Brinkmann, T.:** Produkte im Wettlauf - Trendbericht Produktentwicklung. In: Kunststoffe, Carl-Hanser Verlag, Jg. 99, H. 10, S. 122–128, 2009.
- [BM01] **Brockmann, C.; Mitzler, J.:** Weniger Fertigungsschritte, kurze Zykluszeiten. Großflächige dekorierte Formteile im One-Shot-Verfahren. In: Kunststoffe, Carl-Hanser Verlag, Jg. 91, H. 08, S. 121–126, 2001.

- [Br06] **Brunotte, R.:** Die thermodynamischen und verfahrenstechnischen Abläufe der in-situ-Oberflächenmodifizierung beim Spritzgießen. Dissertation Technische Universität Chemnitz, 2006.
- [Bu07] **Bullinger, H. J.:** Technologieführer. Grundlagen, Anwendungen, Trends. Berlin: Springer, 2007.
- [BS06] **Burkard, W.; Schinköthe, W.:** Induktive Beheizung von Spritzgießwerkzeugen - eine Übersicht. Veranstaltung vom 08.-09.03.2006, aus der Reihe "SKZ-Fachtagung Spritzgießen von Elastomeren". Würzburg.
- [Ca68] **Carreau, P. J.:** Rheological Equations from Molecular Network Theories. Dissertation University of Wisconsin, 1968.
- [CC+08] **Chen, S. C.; Cheng, C. K.; Shih, M. Y.:** Effects of Molding Process Parameters on the Conductivity Enhancement of Injection Molded Bipolar Plate used for Fuel Cell. In: 66th Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers (ANTEC 2008), S. 1532–1535.
- [CS+06] **Chen, S. C.; Shih, M. Y.; Lee, P. H.:** Effects of Molding Conditions on the Conductivity Properties of Injection Molded Bipolar Plate used for Fuel Cell. In: 64th Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers (ANTEC 2006), S. 1168–1171.
- [CS+07] **Chen, S. C.; Shih, M. Y.; Lin, Y. C.:** Effect of High Mold Temperature and Layout of Gate Position on Conductivity of Composite Polymer Bipolar Plate. In: 65th Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers (ANTEC 2007), S. 553–556.
- [CR08] **Chhabra, R. P.; Richardson, J. F.:** Non-Newtonian Flow and Applied Rheology. Engineering Applications. 2. Aufl. Amsterdam, Boston: Butterworth-Heinemann/Elsevier, 2008.
- [CP+78] **Chiang, C. K.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.:** Conducting Polymers: Halogen Doped Polyacetylene. In: The Journal of Chemical Physics, Jg. 69, H. 11, S. 5098–5104, 1978.
- [Co72] **Cogswell, F. N.:** Converging Flow of Polymer Melts in Extrusion Dies. In: Polymer Engineering and Science, Jg. 12, H. 1, S. 64–73, 1972.
- [Co04] **Cooper, J. S.:** Design Analysis of PEMFC Bipolar Plates Considering Stack Manufacturing and Environment Impact. In: Journal of Power Sources, H. 2, S. 152–169, 2004.
- [Cu07] **Cunningham, B.:** The Development of Compression Moldable Polymer Composite Bipolar Plates for Fuel Cells. Doctoral Thesis Virginia Polytechnic Institute and State University, 2007.
- [CB07] **Cunningham, B.; Baird D. G.:** Development of Bipolar Plates for Fuel Cells from Graphite Filled Wet-Lay Material and a Compatible Thermoplastic Laminate Skin Layer. In: Journal of Power Sources, H. 2, S. 418–425, 2007.
- [CH+07] **Cunningham, B.; Huang, J.; Baird, D. G.:** Development of Bipolar Plates for Fuel Cells from Graphite Filled Wet-Lay Material and a Thermoplastic Laminate Skin Layer. In: Journal of Power Sources, H. 2, S. 764–773, 2007.
- [CH+06] **Cunningham, B.; Huang, J.; Baird D. G.:** Materials and Processing Methods used in the Production of Polymer Composite Bipolar Plates for Fuel Cells. In: 64th Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers (ANTEC 2006), S. 1893–1897.
- [DM+07] **Dhakate, S. R.; Mathur, R. B.; Kakati, B. K.:** Properties of Graphite Composite Bipolar Plate Prepared by Compression Molding Technique for PEM Fuel Cell. In: International Journal of Hydrogen Energy, H. 17, S. 4537–4543, 2007.
- [DK+03] **Dobrzinski, P.; Krakau, G.; Vogel, A.:** Physik für Ingenieure. 10., überarb. Aufl. Stuttgart: Teubner, 2003.
- [DE+08] **Domininghaus, H.; Elsner, P.; Eyerer, P.:** Kunststoffe. Eigenschaften und Anwendungen. 7., neu bearb. und erw. Aufl. Berlin: Springer, 2008.

- [Dr04] **Drummer, D.:** Verarbeitung und Eigenschaften Kunststoffgebundener Dauermagnete. Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg, 2004.
- [DH+12] **Drummer, D.; Heinle, C.; Ranft, F.:** Wärmemanagement und elektrische Funktionen mit hochgefüllten Kunststoffen. In: VDI-Spritzgießen 2012, S. 251–267, 2012.
- [DM88] **Dymond, J. H.; Malhotra, R.:** The Tait Equation: 100 Years On. In: International Journal of Thermophysics, Jg. 9, H. 6, S. 941–951, 1988.
- [Eh99] **Ehrenstein, G. W.:** Polymer-Werkstoffe. Struktur, Eigenschaften, Anwendung. 2., völlig überarb. Aufl. München, Wien: Hanser, 1999.
- [Eh02] **Ehrenstein, G. W.:** Hochgefüllte Kunststoffe. Mit definierten magnetischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften. Düsseldorf: Springer-VDI-Verl., 2002.
- [Eh06] **Ehrenstein, G. W.:** Faserverbund-Kunststoffe. Werkstoffe, Verarbeitung, Eigenschaften. München: Hanser, 2006.
- [EE+08] **Eimeke, S.; Ehrenstein, G. W.; Drummer, D.:** Verarbeitungseinflüsse beim Spritzgießen multipolarer, kunststoffgebundener Dauermagnete. In: Zeitschrift Kunststofftechnik / Journal of Plastics Technology, Jg. 4, H. 5, S. 1–33, 2008.
- [Es96] **Esper, F. J.:** Pulvermetallurgie. Ein fortschrittliches Verfahren für wirtschaftliche und zuverlässige Bauteile. 1. Aufl.: expert, 1996.
- [EH+08] **Eyerer, P.; Hirth, T.; Elsner, P.:** Polymer Engineering. Technologien und Praxis. Berlin: Springer, 2008.
- [Fi10] **Filz, P.:** Simulieren statt probieren. In: Kunststoffe, Carl-Hanser Verlag, Jg. 100, H. 02, S. 34–37, 2010.
- [Fo06] **Forster, J. D.:** Vergleich der optischen Leistungsfähigkeit spritzgegossener und spritzgeprägter Kunststofflinsen. Dissertation RWTH Aachen, 2006.
- [FM+11] **Fragner, J.; Michaeli, W.; Hopmann, C.:** Injection Moulding of Highly Filled Soft Magnetic Compounds for the Production of Complex Electric/Electronic (Micro-) Parts. Veranstaltung vom 21.-25.08.2011, aus der Reihe "9th Eurofillers International Conference". Dresden.
- [FD+11] **Franke, J.; Drummer, D.:** Thermisch leitfähige Kunststoffe für kostengünstige Fertigung und erweiterte Funktionalität in der MID-Technologie. AiF-Forschungsvorhaben (IGF-Vorhaben 15583 N). 2011.
- [Ge09] **Geiger, K.:** Ein neues heuristisches Fließgesetz. Veranstaltung vom 18.-19. März 2009, aus der Reihe "21. Stuttgarter Kunststoffkolloquium".
- [GH+11] **Giersbeck, M.; Hornberger, K.; Kech, A.:** Virtuelle Bauteilentwicklung. In: Kunststoffe, Carl-Hanser Verlag, Jg. 101, H. 07, S. 50–53, 2011.
- [GP+08] **Giessauf, J.; Pillwein, G.; Steinbichler, G.:** Die variotherme Temperierung wird produktionstauglich. In: Kunststoffe, Carl-Hanser Verlag, Jg. 98, H. 8, S. 87–92, 2008.
- [GL06a] **Gorbach, P.; Lowe, D.:** Temperiergeräte. In: Regloplas (Hg.): Handbuch der Temperierung mittels flüssiger Medien. 7., völlig neu bearb. und erw. Aufl.: Hüthig, 2006, S. 6–35.
- [Ha03] **Hall, N.:** Twenty-five Years of Conducting Polymers. In: Chemical Communications, S. 1–4, 2003.
- [HP10] **Hamilton, P. J.; Pollet, B. G.:** Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC) Flow Field Plate: Design, Materials and Characterisation. In: Fuel Cells, H. 4, S. 489–509, 2010.
- [HK+07] **Hauser, R. A.; King, J. A.; Keith, J. M.:** Thermal and Electrical Conductivity of Carbon/Liquid Crystal Polymer Composites for Fuel Cell Bipolar Plates. In: 65th Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers (ANTEC 2007), S. 230–234.

- [HB+09] **Heinle, C.; Brocka, Z.; Ehrenstein, G. W.:** Thermal Conductivity of Polymers Filled with Non-Isometric Fillers: A Process Dependent, Anisotropic Property. In: 67th Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers (ANTEC 2009), S. 883–889.
- [HD11] **Heinle, C.; Drummer, D.:** Simulating the Anisotropic Thermal Conductivity of Injection Moulded Filled Polymers. Veranstaltung vom 21.-25.08.2011, aus der Reihe "9th Eurofillers International Conference". Dresden.
- [Ho97] **Hochstein, B.:** Rheologie von Kugel- und Fasersuspensionen mit viskoelastischen Matrixflüssigkeiten. Dissertation Universität Karlsruhe, 1997.
- [HA+11] **Hopmann, C.; Arping, T.; Baranowski, T.:** Bauteileigenschaften präzise vorhersagen. In: Kunststoffe, Carl-Hanser Verlag, Jg. 101, H. 07, S. 44–49, 2011.
- [HB05] **Huang, J.; Baird, D. G.:** Properties of Rapidly Formable Composite Bipolar Plates from Graphite Filled Wet-Lay Composite Materials. In: 63rd Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers (ANTEC 2005), S. 1499–1503.
- [Ii91] **Iijima, S.:** Helical Microtubules of Graphitic Carbon. In: Nature, H. 354, S. 56–58, 1991.
- [Jo04] **Johannaber, F.:** Kunststoff-Maschinenführer. 4. Ausg. München: Hanser, 2004.
- [JM04] **Johannaber, F.; Michaeli, W.:** Handbuch Spritzgießen. 2. Aufl. München: Hanser, 2004.
- [JC+06] **Jou, W. S.; Cheng, H. Z.; Hsu, C. F.:** A Carbon Nanotubes Polymer-Based Composite with High Electromagnetic Shielding. In: Journal of Electronic Materials, Jg. 35, H. 3, S. 462–470, 2006.
- [Jü03] **Jüttner, G.:** Fließinduzierte Orientierungen in spritzgegossenen LCP-Teilen. Dissertation Technische Universität Chemnitz, 2003.
- [Ka08] **Kaiser, R. L.:** Bipolarplatten für Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen aus thermisch und elektrisch hochleitfähigen thermoplastischen Kunststoffen. Rezeptierung, Herstellung, Charakterisierung und Anwendung. Dissertation Universität Stuttgart, 2008.
- [Ka11] **Kaiser, W.:** Kunststoffchemie für Ingenieure. Von der Synthese bis zur Anwendung. 3. Aufl. München: Hanser, 2011.
- [Ka90] **Kalwa, M.:** Anwendung der Finiten Elemente Methode zur Simulation von Wärmetransportvorgängen in der Kunststoffverarbeitung. Dissertation RWTH Aachen, 1990.
- [KM87] **Katz, H. S.; Milewski, J. V.:** Handbook of Fillers for Plastics. New York: Van Nostrand Reinhold Co, 1987.
- [Ki73] **Kirkpatrick, S.:** Percolation and Conduction. In: Reviews of Modern Physics, Jg. 45, H. 4, S. 574–588, 1973.
- [Kl07] **Klyosov, A. A.:** Wood-Plastic Composites. Hoboken, NJ: Wiley, 2007.
- [Kn96] **Knothe, J.:** Elektrische Eigenschaften von spritzgegossenen Kunststoffformteilen aus leitfähigen Compounds. Dissertation RWTH Aachen, 1996.
- [Ko07] **Kohlgrüber, K.:** Der gleichläufige Doppelschneckenextruder. Grundlagen Technologie Anwendungen. München: Hanser, 2007.
- [Kr08] **Kreuz, C.:** PEM-Brennstoffzellen mit spritzgegossenen Bipolarplatten aus hochgefülltem Graphit-Compound. Dissertation Universität Duisburg-Essen, 2008.
- [Ku04] **Kuchling, H.:** Taschenbuch der Physik. Mit Tabellen. 18., neu bearb. Aufl. München, Wien: Fachbuchverlag Leipzig, 2004.
- [Ku99] **Kurzbeck, S.:** Dehnrheologische Eigenschaften von Polyolefinschmelzen und Korrelation mit ihrem Verarbeitungsverhalten beim Folienblasen und Thermoformen. Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg, 1999.

- [KV91] **Kwag, C.; Vlachopoulos, J.:** An Assessment of Cogswell's Method for Measurement of Extensional Viscosity. In: Polymer Engineering and Science, Jg. 31, H. 14, S. 1015–1021, 1991.
- [LC+10] **Lew, C. Y.; Claes, M.; Luizi, F.:** Processing and Properties of Electro-Conductive Carbon Nanotubes Composites in High Performance Engineering Polymers. In: 68th Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers (ANTEC 2010), S. 1147–1152.
- [Lu09] **Lucyshyn, T.:** Messung von pvT-Daten bei prozessnahen Abkühlraten und deren Einfluss auf die Simulation von Schwindung und Verzug mit Moldflow Plastics Insight. Dissertation Montanuniversität Leoben, 2009.
- [Lu93] **Lux, F.:** Models Proposed to Explain the Electrical Conductivity of Mixtures made of Conductive and Insulating Materials. In: Journal of Materials Science, Jg. 28, H. 2, S. 285–301, 1993.
- [MR89] **Mair, H. J.; Roth, S.:** Elektrisch leitende Kunststoffe. 2., vollst. überarb. u. erw. Ausg. München: Hanser, 1989.
- [Ma08a] **Markov, A. V.:** Rheologisches Verhalten hochgefüllter Kunststoffe. Einfluss der Füllstoffe. In: Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, Jg. 39, H. 3, S. 227–233, 2008.
- [MB+07] **Markov, A. V.; Bock, H. J.; Mauser, A.:** Spritzgegossene kupfergefüllte Thermoplaste für die Erzeugnisentwicklung. In: Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, Jg. 38, H. 10, S. 836–841, 2007.
- [Ma08b] **May, A.:** Heiss macht schön. In: Plastverarbeiter, H. 7, S. 36–38, 2008.
- [MC03] **Mehta, V.; Cooper, J. S.:** Review and Analysis of PEM Fuel Cell Design and Manufacturing. In: Journal of Power Sources, H. 114, S. 32–53, 2003.
- [MH+02] **Menges, G.; Haberstroh, E.; Michaeli, W.:** Werkstoffkunde Kunststoffe. 5., völlig überarb. Aufl. München: Hanser, 2002.
- [MM99] **Menges, G.; Michaeli, W.:** Anleitung zum Bau von Spritzgießwerkzeugen. 5., völlig überarb. Aufl. München: Hanser, 1999.
- [MT03] **Merkel, M.; Thomas, K. H.:** Taschenbuch der Werkstoffe. 6. Aufl.: Fachbuchverlag Leipzig, 2003.
- [Mi10] **Michaeli, W.:** Einführung in die Kunststoffverarbeitung. 6. Aufl. München: Hanser, 2010.
- [MP09] **Michaeli, W.; Pfefferkorn, T. G.:** Electrically Conductive Thermoplastic/Metal Hybrid Materials for Direct Manufacturing of Electronic Components. In: Polymer Engineering and Science, Jg. 49, H. 8, S. 1511–1524, 2009.
- [MS00] **Michaeli, W.; Spennemann, A.:** Mikrostrukturierte Funktionsoberflächen spritzgießen. In: Kunststoffe, Carl-Hanser Verlag, Jg. 90, H. 9, S. 52–57, 2000.
- [MW+11] **Mielicki, C.; Wortberg, J.; Dörner, J.:** Eigenschaften von spritzgegossenen Bipolarplatten und deren verfahrenstechnische Optimierung. Veranstaltung vom 10.-12.11.2011, aus der Reihe "22. Fachtagung Technomer". Chemnitz.
- [MJ+82] **Miyasaka, K.; Jojima, E.; Aida, H.:** Electrical Conductivity of Carbon-Polymer Composites as a Function of Carbon Content. In: Journal of Materials Science, Jg. 17, H. 6, S. 1610–1616, 1982.
- [Mo01] **Moneke, M.:** Die Kristallisation von verstärkten Thermoplasten während der schnellen Abkühlung und unter Druck. Dissertation Technische Universität Darmstadt, 2001.
- [MA04] **Moneke, M.; Amberg, J.:** Temperatur- und orientierungsabhängige Stoffwerte für die Spritzgießsimulation. In: Werkstoffprüfung - Konstruktion, Qualitätssicherung und Schadensanalyse, S. 315–320, 2004.
- [MK+06] **Müller, A.; Kauranen, P.; Ganski van, A.:** Injection Moulding of Graphite Composite Bipolar Plates. In: Journal of Power Sources, H. 154, S. 467–471, 2006.

- [Mü79] **Münstedt, H.:** New Universal Elongational Rheometer for Polymer Melts. In: Journal of Rheology, Jg. 23, S. 421–436, 1979.
- [MS+00] **Münstedt, H.; Schmidt, M.; Wassner, E.:** Stick and Slip Phenomena During Extrusion of Polyethylene Melts as Investigated by Laser-Doppler Velocimetry. In: Journal of Rheology, Jg. 44, S. 413–427, 2000.
- [NJ+10] **Nguyen-Chung, T.; Jüttner, G.; Löser, C.:** Determination of the Heat Transfer Coefficient from Short-Shots Studies and Precise Simulation of Microinjection Molding. In: Polymer Engineering and Science, Jg. 50, H. 1, S. 165–173, 2010.
- [NM05] **Nylund, C.; Meinander, K.:** The Influence of Heat Transfer Coefficient on Cooling Time in Injection Molding. In: Heat and Mass Transfer, Jg. 41, H. 5, S. 428–431, 2005.
- [NN94] Prozeßgrößen beim Spritzgießen von Thermoplasten als Produktionsfaktoren. Schmelze-, Werkzeug-, Entformungstemperatur, Zykluszeit, p-v-T-Diagramme. Bayer AG, Leverkusen, 1994.
- [On86] **Ondracek, G.:** Microstructure-Thermomechanical-Property Correlations of Two-Phase and Porous Materials. In: Materials Chemistry and Physics, Jg. 15, S. 281–313, 1986.
- [Ot06] **Otten, H.:** Temperaturmessung in der Praxis. In: Regloplas (Hg.): Handbuch der Temperierung mittels flüssiger Medien. 7., völlig neu bearb. und erw. Aufl.: Hüthig, 2006, S. 62–71.
- [PH+06] **Park, S. H.; Hong, C. M.; Lee, Y. J.:** Carbon Composite Bipolar Plates for Fuel Cell. In: 64th Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers (ANTEC 2006), S. 302–307.
- [PH+80] **Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Druy, M. A.:** Electrical Transport in Doped Polyacetylene. In: The Journal of Chemical Physics, Jg. 73, H. 2, S. 946–957, 1980.
- [Pf09] **Pfefferkorn, T. G.:** Analyse der Verarbeitungs- und Materialeigenschaften elektrisch leitfähiger Kunststoffe auf Basis niedrig schmelzender Metalllegierungen. Dissertation RWTH Aachen, 2009.
- [Pi06] **Pilsl, J.:** Wasser als Wärmeträger. In: Regloplas (Hg.): Handbuch der Temperierung mittels flüssiger Medien. 7., völlig neu bearb. und erw. Aufl.: Hüthig, 2006, S. 81–85.
- [RO+10] **Rios, F.; Ophir, A.; Kenig, S.:** The Effect of Injection Molding Parameters on the Properties of Carbon Nanotubes Filled Thermoplastics. In: 68th Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers (ANTEC 2010), S. 1397–1402.
- [Ro04] **Robertson, J.:** Realistic Applications of CNTs. In: Materials Today, H. 10, S. 46–52, 2004.
- [Ru03] **Ruge, M.:** Entwicklung eines flüssigkeitsgekühlten Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellenstapels mit einer Leistung von 6,5 kW. Dissertation Universität Zürich, 2003.
- [Sa09] **Sampath, B.:** Melt Rheology of Carbon Nanofibres/Nanotubes Filled Poly(ether ether ketone) Composites. Dissertation Universität Bayreuth, 2009.
- [Sc03] **Schmidt, H.:** <sup>129</sup>Xe-NMR-spektroskopische Untersuchungen an Carbon Black und Graphit. Dissertation Universität Duisburg-Essen, 2003.
- [Sc04] **Schmidt, M.:** Rheologische Eigenschaften hochgefüllter Kunststoffe. In: Ehrenstein, G. W.; Drummer D. (Hg.): Kunststoffgebundene Dauermagnete. 1. Aufl.: Springer-VDI-Verl., 2004, S. 112–132.
- [Sh99] **Shenoy, A. V.:** Rheology of Filled Polymer Systems. Dordrecht: Kluwer, 1999.
- [SM+07] **Sickles Jr., R. A.; Miller, L. M.; Smith, W. S.:** Evaluation of Different Injection Molding Screw Designs for better Color Mixing. In: 65th Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers (ANTEC 2007), S. 709–712.



- [SB+05] **Sieverding, M.; Bürkle, E.; Zimmet, R.:** Spritzgießcompounder: IMC-Technik erschließt neue Anwendungsbereiche. In: *Kunststoffe*, Carl-Hanser Verlag, Jg. 95, H. 08, S. 34–37, 2005.
- [SI84] **Slupkowski, T.:** Electrical Conductivity of Mixtures of Conducting and Insulating Particles. In: *Physica Status Solidi*, Jg. 83, H. 1, S. 329–333, 1984.
- [SK99] **Steinfeld, K.; Kalkner, W.:** Einstellung und Stabilität der elektrischen Leitfähigkeit gefüllter Polymerwerkstoffe im Bereich der Perkolationschwelle. Schlussbericht Forschungsvorhaben AiF 11208 N. TU Berlin, 1999.
- [TL+10] **Thienel, P.; Lück, A.; Militsch, M.:** Das Spiel mit dem Licht. In: *Kunststoffe*, Carl-Hanser Verlag, Jg. 100, H. 6, S. 22–28, 2010.
- [Th05] **Thornagel, M.:** Gestaltung eines wissensbasierten Entwicklungsprozesses von Spritzgießwerkzeugen am Beispiel der mechanischen Werkzeugauslegung. Dissertation RWTH Aachen, 2005.
- [VW+09] **Villmow, T.; Wagenknecht, U.; Pötschke, P.:** Influence of Injection Molding Parameters on the Electrical Resistivity of Polycarbonate Filled with Multi-Walled Carbon Nanotubes. In: 67th Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers (ANTEC 2009), S. 2883–2888.
- [Wa01] **Wabner, A.:** Beitrag zur Kurzschlussstrombegrenzung mit leitfähigen Polymercompounds in der Niederspannungsebene. Dissertation Technische Universität Chemnitz, 2001.
- [Wa06] **Wagner, W.:** Stoffwerte. In: Regloplas (Hg.): *Handbuch der Temperierung mittels flüssiger Medien*. 7., völlig neu bearb. und erw. Aufl.: Hüthig, 2006, S. 165–177.
- [Wa03] **Walther, T.:** Geräte- und Verfahrenstechnik zur induktiven Werkzeugtemperierung beim Mikrospritzgießen. Dissertation Universität Stuttgart, 2003.
- [Wi09] **Wissert, R.:** Thermoplastische Nanokomposite auf der Basis von Panzerlatex, funktionalisierten Graphenen und Graphitoxid. Dissertation Universität Leipzig, 2009.
- [WL+01] **Wong, Y. W.; Lo, K. L.; Shin, F. G.:** Electrical and Thermal Properties of Composite of Liquid Crystalline Polymer Filled with Carbon Black. In: *Journal of Applied Polymer Science*, H. 82, S. 1549–1555, 2001.
- [WH11] **Wüst, A.; Hensel, D.:** Integrative Optimierung. Spritzgießsimulation als integraler Bestandteil numerischer Bauteiloptimierung. In: *VDI-Spritzgießen 2011*, S. 197–205, 2011.
- [Wü05] **Wüster, T.:** Entwicklung und Modellierung eines Polymerelektrolyt-Brennstoffzellenstapels der 5-kW-Klasse. Dissertation RWTH Aachen, 2005.
- [Xa10] **Xanthos, M.:** Functional Fillers for Plastics. 2nd, updated and enlarged ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2010.
- [Xi96] **Xing, Z.:** Verarbeitung, Struktur und Eigenschaften von hochgefüllten teilkristallinen Thermoplasten. Dissertation Technische Universität Berlin, 1996.
- [YF+09] **Yeetsorn, R.; Fowler, M.; Tzoganakis, C.:** Influence of Polypyrrole on Electrical Conductivity of Injection-Thermoplastic-Composite Bipolar Plates. In: 67th Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers (ANTEC 2009), S. 2270–2275.
- [YL+03] **Yoo, K. M.; Lee, S. W.; Youn, J. R.:** Injection Molding of Vertebral Fixed Cage Implant. In: *Fibres and Polymers*, Jg. 4, H. 2, S. 89–96, 2003.
- [ZA+02] **Zois, H.; Apekis, L.; Mamunya, Y. P.:** Dielectric Properties and Morphology of Polymer Composites Filled with Dispersed Iron. In: *Journal of Applied Polymer Science*, Jg. 88, H. 13, S. 3013–3020, 2002.
- [Zü11] **Zülch, M.:** Temperierung von Spritzgusswerkzeugen durch vollständige integrierte induktive Beheizung. Dissertation Universität Stuttgart, 2011.

## **Eigene Publikationen:**

- [2011a] **Wortberg, J.; Dörner, J.:** Simulation des Formfüllvorgangs beim Spritzgießen elektrisch und thermisch leitfähiger Thermoplaste. Workshop der ASIM/GI-Fachgruppen, Krefeld, 24.-25.02.2011.
- [2011b] **Wortberg, J.; Dörner, J.:** Umfrage zur Markteinschätzung und zum Zukunftspotenzial von Biopolymeren. 4. BioKunststoffe Fachtagung, Hannover, 12.-13.04.2011.
- [2011c] **Wortberg, J.; Dörner, J.:** Optimization Approaches for Processing Highly Filled Thermoplastics by Injection Molding. 27th Annual Meeting Polymer Processing Society, Marrakesh – Morocco, 10.-14.05.2011.
- [2011d] **Wortberg, J.; Dörner, J.:** Form Filling Simulation in the Injection Molding of Highly Filled Thermoplastics. 27th Annual Meeting Polymer Processing Society, Marrakesh – Morocco, 10.-14.05.2011.
- [2011e] **Wortberg, J.; Dörner, J.; Heinzler, F. A.; Lenzen, M.:** Kennzahlen zum objektiven Effizienzvergleich. In: Kunststoffe, Carl-Hanser Verlag, Jg. 100, H. 7, S. 31-34, 2010.
- [2011f] **Wortberg, J.; Dörner, J.; Preis, T.:** Optimisation of Electrical Conductivity of Injection Moulded Bipolar Plates by Surface Treatment. 9th Eurofillers 2011, 21.-25.08.2011, Dresden.
- [2011g] **Wortberg, J.; Dörner, J.; Lenzen, M.; Mielicki, C.:** Eigenschaften von spritzgegossenen Bipolarplatten und deren verfahrenstechnische Optimierung. 22. Fachtagung Technomer, 10.-12.11.2011, Chemnitz.
- [2012a] **Wortberg, J.; Dörner, J.:** Ein kalibrierbares Modell zur Beschreibung des Spritzgießprozesses elektrisch und wärmeleitfähiger Thermoplaste. ASIM-Konferenz STS/GMMS 2012, 23.-24.02.2012, Wolfenbüttel.
- [2012b] **Wortberg, J.; Dörner, J.:** Spritzgießen hochgefüllter und elektrisch leitfähiger Thermoplaste. VDI-Tagung Spritzgießen, 14.-15.02.2012, Baden-Baden.
- [2012c] **Wortberg, J.; Dörner, J.:** Influence of Heat Stabilizers on Injection Molded Parts Using Electrically Conductive Compounds. PPS Americas Conference, Niagara Falls, Ontario, Canada, 21.-24.05.2012.
- [2012d] **Wortberg, J.; Dörner, J.; Swoboda, A.; Günther, D.:** Ein Weg zu verbesserten elektrischen Eigenschaften von Bipolarplatten. In: Kunststoffe, Carl-Hanser Verlag, Jg. 102, H. 10, S. 159-162, 2012.
- [2012e] **Wortberg, J.; Dörner, J.; Swoboda, A.:** Modellbildung zur Spritzgießsimulation hochgefüllter Thermoplaste für die Brennstoffzelle. 3. Fachtagung Kunststoffe in Brennstoffzellen-Systemen, 13.-14.11.2012, Duisburg.

## Unveröffentlichte Arbeiten am Lehrstuhl:

- [IPE01] **Preis, T.:** Technische und wirtschaftliche Bewertung von Verfahrensvarianten zum Spritzgießen hochgefüllter Thermoplaste am Beispiel von Bipolarplatten in PEM-Brennstoffzellen. Masterarbeit, 2011.
- [IPE02] **Lim, P.L.:** Transferability of process technology from thin-wall injection moulding to processing of highly filled thermoplastics. Bachelor-Thesis, 2011.
- [IPE03] **Witte, N.:** Plastifizier- und Einspritztechnik für elektrisch und thermisch leitfähige Thermoplaste. Bachelorarbeit, 2012.
- [IPE04] **Scheipers, J.:** Erarbeitung eines Materialmodells für die Spritzgießsimulation von hochgefüllten Graphit/Ruß-Compounds auf Basis von Polypropylen. Bachelorarbeit, 2012.
- [IPE05] **Swoboda, A.:** Vorbereitungsschritte beim Spritzgießen hochgefüllter Thermoplast-Compounds zur Steigerung der Prozessstabilität. Masterarbeit, 2012.
- [IPE06] **Tschiersky, M.:** Aufbau eines prozesskalibrierten Materialmodells für elektrisch leitfähige Thermoplaste zur Optimierung der Spritzgießsimulation. Bachelorarbeit, 2012.
- [IPE07] **Bettenhausen, N.:** Carbon Nanotubes vs. Carbon Black – Eigenschaftsänderung des Spritzgießprozesses und des Formteils. Projektarbeit, 2012.
- [IPE08] **Ranjan, A.:** Aufbau eines dreidimensionalen Versuchsraumes für die Spritzgießsimulation anhand eines elektrisch leitfähigen Kunststoffs. Bachelorarbeit, 2012.

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematischer Aufbau einer PEM-BZ.....	4
Abbildung 2: Aufgeschnittene Ansicht einer zweiteiligen BPP des ZBT.....	5
Abbildung 3: Einfluss auf die Viskositätsfunktion durch Füllung mit Feststoff-Füllstoffen.....	9
Abbildung 4: Einfluss auf das spez. Volumen durch Füllung mit Feststoff-Füllstoffen.....	11
Abbildung 5: Einfluss der Feststoff-Füllstoffe auf die spez. Wärmekapazität.....	12
Abbildung 6: Perkolationsschwelle eines binären PE/Ruß-Compound [Lu93] .....	14
Abbildung 7: Beeinflussung des Perkulationsverhaltens durch Füllstoffabmessungen nach [KM87] .	15
Abbildung 8: Materialvergleich der elektrischen Leitfähigkeit nach [KM87], [Pf09].....	17
Abbildung 9: Zusammenhang zwischen Massen- und Volumenanteil .....	18
Abbildung 10: Technische und wirtschaftliche Bewertung möglicher Herstellungsverfahren.....	25
Abbildung 11: Prinzipskizze eines Spritzgießcompounders nach [SB+05] .....	30
Abbildung 12: Verschiedene Verschaltungsmöglichkeiten eines Spritzgießwerkzeuges.....	34
Abbildung 13: Prinzipdarstellung der Zweikreislauf-Temperierung nach [Ma08b] .....	36
Abbildung 14: REM-Aufnahmen (Mat2 links, Mat1 rechts) .....	38
Abbildung 15: Skizze mit Abmessungen des Prüfkörpers "Rechteckplatte 60 x 60 x 2" .....	40
Abbildung 16: Skizze mit Abmessungen des Prüfkörpers "Rechteckplatte 60 x 40 x 4" .....	41
Abbildung 17: Skizze mit Abmessungen des Formteils "BPHP" .....	42
Abbildung 18: Messaufbau Widerstandsmessung.....	43
Abbildung 19: Histogramm der gemessenen Granulat-Stichprobe .....	45
Abbildung 20: Durchgangswiderstand in Abh. der Granulatlänge und der Zylindertemperatur .....	46
Abbildung 21: Durchgangswiderstand in Abhängigkeit von Staudruck und Schneckendrehzahl .....	46
Abbildung 22: Einfluss der Granulattemperatur beim Einzug in den Plastifizierzylinder.....	47
Abbildung 23: Feuchteaufnahme eines ternären PP-Graphit-Ruß-Compounds.....	48
Abbildung 24: Skizzen mit Hauptabmessungen der eingesetzten Spritzgießschnecken.....	50
Abbildung 25: Abhängigkeit zwischen Schneckendesign und Leitfähigkeit der Formteile .....	51
Abbildung 26: REM-Aufnahmen an präparierten Proben. (Li: Nr. 3, Re: Nr. 7) .....	52
Abbildung 27: Änderung der Viskosität von PP aufgrund des Zeit- und Temperatureinflusses .....	54
Abbildung 28: Einfluss der Verweilzeit auf das Formteilmgewicht .....	56
Abbildung 29: Effekt der Verweilzeit auf den Materialwiderstand .....	56
Abbildung 30: Ermittlung von Prozessparametern zur Formteilmfüllung .....	59
Abbildung 31: Variation der Schneckenvorlaufgeschwindigkeit.....	60
Abbildung 32: Einfluss der Schneckenvorlaufgeschwindigkeit auf den Materialwiderstand.....	61
Abbildung 33: Einfluss der Schneckenvorlaufgeschwindigkeit bei strukturierten Formteilen.....	62
Abbildung 34: Prozessparameter Zylindertemperatur als Einflussgröße auf den Materialwiderstand .	63
Abbildung 35: Materialwiderstand in Abhängigkeit der Heizonen-Profileinstellung .....	65

Abbildung 36: Effekt der Temperiermitteltemperatur in der 3-Parameter-Effektstudie .....	66
Abbildung 37: Einfluss der Temperiermitteltemperatur auf die elektrische Leitfähigkeit.....	67
Abbildung 38: Werkzeuginnendruck-Kurvenschär als Funktion der Temperiermitteltemperatur.....	68
Abbildung 39: Prozessparameter Nachdruck als Einflussgröße auf den Materialwiderstand.....	69
Abbildung 40: Einfluss der Restkühlzeit auf den Materialwiderstand.....	70
Abbildung 41: Maximaler Einspritz- und Werkzeuginnendruck bei Var. des Düsendurchmessers .....	71
Abbildung 42: Materialwiderstand in Abhängigkeit des Düsendurchmessers.....	72
Abbildung 43: Erzielte Mittenrauwerte je Bearbeitungsverfahren.....	73
Abbildung 44: Widerstandsanteile einer assemblierten Bipolarplatte.....	73
Abbildung 45: Zusammenfassung der Effekte auf den Materialwiderstand .....	75
Abbildung 46: Schematischer Ablauf des kalibrierbaren Materialmodells.....	80
Abbildung 47: Gemessene Viskosität und Wandschubspannung des Compounds für die Simulation.	81
Abbildung 48: Curve-Fitting anhand der Cross-Arrhenius-Parameter.....	82
Abbildung 49: In der Simulation auftretende Mittelwerte der Schergeschwindigkeit .....	83
Abbildung 50: Isobare pVT-Abkühlkurven bei 13 K/min .....	84
Abbildung 51: Grundparameter des Modified-Tait-Modells .....	85
Abbildung 52: Curve-Fitting anhand der Modified-Tait-Parameter .....	86
Abbildung 53: Messdaten einer DSC-Analyse am Compound.....	87
Abbildung 54: Diskretisierung der DSC-Messdaten .....	88
Abbildung 55: Effektive Kristallisationstemperatur des hochgefüllten Compounds .....	89
Abbildung 56: Messwerte eines Spritzgießzyklus am Beispiel des Versuchspunktes 3 .....	90
Abbildung 57: Am HKR ermittelte, scheinbare Viskositätsdaten des Compounds .....	92
Abbildung 58: Bagley-Geraden zur Korrektur der Einlaufdruckverluste .....	93
Abbildung 59: Wahre Scherviskosität und Dehnviskosität nach Cogswell im Vergleich .....	94
Abbildung 60: Auswirkung des Cross-Arrhenius-Parameters $T_b$ .....	95
Abbildung 61: Messdaten der Vergleichsgröße Werkzeuginnendruckverlauf (60 x 40 x 4, 80 mm/s)	98
Abbildung 62: Einfluss des Faktors $T_b$ auf den Einspritzdruck .....	99
Abbildung 63: Einfluss der Wärmeübergangskoeffizienten $\alpha_F$ und $\alpha_P$ auf die Nachdruckphase .....	100
Abbildung 64: Simulationsergebnis ohne Kalibrierungsfähigkeit .....	101
Abbildung 65: Werkzeuginnendruck für zwei verschiedene Werkzeugtemperaturen (40 mm/s).....	101
Abbildung 66: Prognosefähigkeit des Modells nach Kalibrierung (80 mm/s).....	103
Abbildung 67: Änderung eines nicht kalibrierten Parameters (Nachdruck) .....	105

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Elektrische Leitfähigkeit verschiedener ICP [Bi08].....	16
Tabelle 2: Relevante Daten zu NT-Thermoplasten [BB+07] .....	19
Tabelle 3: Relevante Daten zu HT-Thermoplasten [BB+07] .....	20
Tabelle 4: Beschreibung der eingesetzten Compounds .....	38
Tabelle 5: Versuchsplan Konditionierungsprozess .....	44
Tabelle 6: Versuchsplan zur Untersuchung der Plastifizierparameter mit verschiedenen Schnecken ..	50
Tabelle 7: Unterscheidungsmerkmale der eingesetzten Schnecken .....	50
Tabelle 8: Versuchsplan zur Ermittlung des Verweilzeitverhaltens.....	55
Tabelle 9: Versuchsplan zur Untersuchung der Prozesstemperaturen sowie des Nachdruckes .....	58
Tabelle 10: Versuchsplan zur Analyse der Schneckenvorlaufgeschwindigkeit .....	59
Tabelle 11: Abweichungen zw. Sollwertvorgabe und mittlerer Schneckenvorlaufgeschw. ....	60
Tabelle 12: Versuchsplan für verschiedene Heizzonen-Profileinstellungen .....	64
Tabelle 13: Versuchsplan zur Untersuchung der Kühlzeit.....	70
Tabelle 14: Cross-Arrhenius-Parameter für das Curve-Fitting .....	83
Tabelle 15: Modified-Tait-Parameter für das Curve-Fitting .....	86
Tabelle 16: Versuchseinstellungen des 2 <sup>2</sup> Versuchsplans .....	90
Tabelle 17: Verwendete Wertebereiche der Wärmeübergangskoeffizienten .....	97
Tabelle 18: Effektivwerte für die Simulation bei 40 mm/s Einspritzgeschwindigkeit.....	102
Tabelle 19: Auswertung der Simulationsergebnisse bei 40 mm/s Einspritzgeschwindigkeit .....	102
Tabelle 20: Effektivwerte für die Simulation bei 80 mm/s Einspritzgeschwindigkeit.....	104
Tabelle 21: Auswertung der Simulationsergebnisse bei 40 mm/s Einspritzgeschwindigkeit .....	104
Tabelle 22: Effektive Viskosität approximiert durch den Cross-Arrhenius-Ansatz.....	113
Tabelle 23: Approximation des pvT-Verhaltens anhand des Modified-Tait-Ansatzes .....	113
Tabelle 24: Verwendete Daten zur Abbildung der spezifischen Wärmekapazität .....	114
Tabelle 25: Verwendeter Berechnungswert für die Wärmeleitfähigkeit.....	114

## Formelzeichen und Abkürzungen

### Lateinische Buchstaben

A	Fläche
a	Carreau-, Cross-Arrhenius- und Carpow-Parameter
b	Carreau-, Cross-Arrhenius- und Carpow-Parameter
B	Nullviskositätskonstante
$b_{1L}$	Modified-Tait-Parameter
$b_{1S}$	Modified-Tait-Parameter
$b_{2L}$	Modified-Tait-Parameter
$b_{2S}$	Modified-Tait-Parameter
$b_{3L}$	Modified-Tait-Parameter
$b_{3S}$	Modified-Tait-Parameter
$b_{4L}$	Modified-Tait-Parameter
$b_{4S}$	Modified-Tait-Parameter
$b_5$	Modified-Tait-Parameter
$b_6$	Modified-Tait-Parameter
$b_7$	Modified-Tait-Parameter
$b_8$	Modified-Tait-Parameter
$b_9$	Modified-Tait-Parameter
Bi	Biot-Zahl
c	Carreau-, Cross-Arrhenius- und Carpow-Parameter
C	Konstante
$c_p$	Spezifische Wärmekapazität
d	Cross-Arrhenius- und Carpow-Parameter
D	Durchmesser
e	Stegbreite
Fe	Eisen
H	Enthalpie
h	Gangtiefe
$h_E$	Gangtiefe in der Einzugszone
$h_M$	Gangtiefe in der Meteringzone
$I_{\text{Steuer}}$	Steuerstrom
$K_{\text{Gesamt}}$	Gesamt Auswertungskriterium
$K_{\text{Int}}$	Integrales Auswertungskriterium
$K_{\text{Stütz}}$	Stützstellen Auswertungskriterium
$L_E$	Länge der Einzugszone

$L_K$	Länge der Kompressionszone
$L_M$	Länge der Meteringzone
$L_S$	Wirksame Schneckenlänge
$n$	Scherraten-Sensitivität
$N_2$	Stickstoff
$n_S$	Schneckendrehzahl
$p_{\text{Messung}}$	Gemessener Werkzeuginnendruck
$p_N$	Nachdruck
$p_S$	Staudruck
$p_{\text{Simulation}}$	Simulierter Werkzeuginnendruck
$Q$	Wärmestrom
$R_a$	Mittenrauwert
$R_D$	Flächenspezifischer Durchgangswiderstand
$R_{GDL}$	Flächenspezifischer Widerstand der GDL
$R_{\text{Ges}}$	Flächenspezifischer Gesamtwiderstand
$R_K$	Flächenspezifischer Kontaktwiderstand
$R_{\text{Mat}}$	Flächenspezifischer Materialwiderstand
$s$	Weg, Kanalbreite
$t$	Zeit, Steigung
$T_b$	Referenz-Temperatur
$T_K$	Kristallisationstemperatur
$t_K$	Kühlzeit
$T_{\text{Keff}}$	Effektive Kristallisationstemperatur
$T_S$	Schmelzetemperatur
$T_W$	Werkzeugtemperatur
$T_{\text{Zyl}}$	Zylindertemperatur
$U_{\text{Mess1}}$	Äußere Messspannung
$U_{\text{Mess2}}$	Innere Messspannung
$v$	Geschwindigkeit



## Griechische Buchstaben

$\alpha$	Wärmeübergangskoeffizient
$\alpha_{eff}$	Effektiver Wärmeübergangskoeffizient
$\alpha_F$	Wärmeübergangskoeffizient Füllphase
$\alpha_P$	Wärmeübergangskoeffizient Nachdruckphase
$\Delta p_{ent}$	Bagley-Einlaufdruckverlust
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit
$\gamma_0$	Deformationsamplitude
$\dot{\gamma}_{ap}$	Scheinbare Schergeschwindigkeit
$\dot{\epsilon}$	Dehngeschwindigkeit
$\eta$	Scherviskosität
$\eta_0$	Nullviskosität
$\eta_{ap}$	Scheinbare Scherviskosität
$\eta_{eff}$	Effektive Viskosität
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit
$\mu$	Dehnviskosität
$\tau^*$	Kritische Schubspannung
$\tau_{ap}$	Scheinbare Wandschubspannung
$\rho$	Dichte
$\tau$	Wandschubspannung
$\omega$	Kreisfrequenz

## Technische Abkürzungen

ASTM	American Society for Testing and Materials
BPHP	Bipolarhalbplatte
BPP	Bipolarplatte
CM	Compression Moulding
CNT	Carbon Nanotubes
DSC	Differential Scanning Calorimetry
ECM	Extrusion Compression Moulding
GDL	Gas-Diffusions-Lage / Gas Diffusion Layer
GFK	Glasfaserverstärkter Kunststoff
HKR	Hochdruck-Kapillarrheometer
HSS	High-Speed-Steel, Schnellarbeitsstahl
HT	Hochtemperatur
ICM	Injection Compression Moulding
ICP	Intrinsically Conductive Polymer
IM	Injection Moulding
IMC	Injection Moulding Compounder
LCP	Flüssigkristall-Polymere
MEA	Membrane Electrode Assembly
MIM	Metal Injection Moulding
NT	Niedrigtemperatur
PA	Polyamid
PE	Polyethylen
PEEK	Polyetherketone
PEM	Polymer-Elektrolyt-Membran
PM	Pulvermetall
POM	Polyoxymethylen
PP	Polypropylen
PPS	Polyphenylensulfid
PVDF	Polyvinylidenfluorid
pVT	Druck, spez. Volumen, Temperatur
REM	Raster-Elektronen-Mikroskopie
SGM	Spritzgießmaschine

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.